N° d'ordre : 267

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A.O. 28 44

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

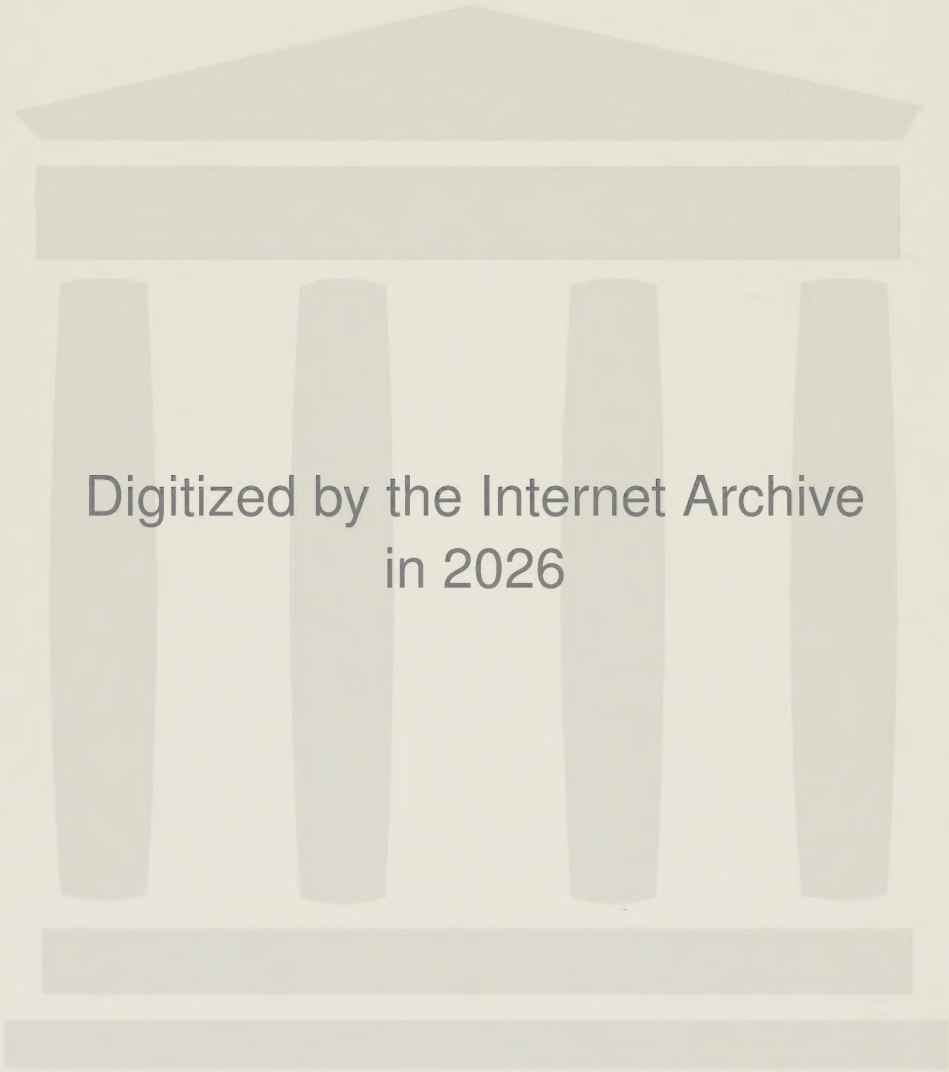
Jean DOMINGUES DOS SANTOS

Détermination de la structure de solutions autoassociées par comparaison des données obtenues par cryoscopie et par spectroscopie infrarouge.

Soutenue le 18 juillet 1969, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	Président
Mlle M. L. JOSIEN	Examinateurs
M. P. HUYSKENS	
M. B. LEMANCEAU	
M. P. PINEAU	

1969


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543509_0003

N° d'ordre : 267

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A.O. 28 44

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean DOMINGUES DOS SANTOS

Détermination de la structure de solutions autoassociées par comparaison des données obtenues par cryoscopie et par spectroscopie infrarouge.

Soutenue le 18 juillet 1969, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	Président
Mlle M. L. JOSIEN	Examinateurs
M. P. HUYSKENS	
M. B. LEMANCEAU	
M. P. PINEAU	

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSTIE
DE BORDEAUX

F A C U L T E D E S S C I E N C E S

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT.....	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs -

M. BRUS	Chimie
M. AVEL.....	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET.....	Physique générale
M. ROGER.....	Mécanique rationnelle
M. WEILL.....	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY.....	Mathématiques générales
M. LAFON.....	Physiologie générale
M. BOUNHIOL.....	Biologie animale
M. SERVANT.....	Physique
M. CALAS.....	Chimie organique
M. GAY.....	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT.....	Chimie Physique
M. SCHOELLER.....	Géologie
M. DAVID.....	Physiologie végétale
M. COLMEZ.....	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR.....	Biologie animale
M. VIGNEAUX.....	Géologie
M. PANOUSE.....	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES.....	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON.....	Oenologie et chimie agricole
M. RISS.....	Mathématiques
M. GUIZONNIER.....	Physique
M. HAGET.....	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT.....	Astronomie
M. CHASTEL.....	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER.....	Chimie minérale
M. CREAC'H.....	Biologie animale
M. LOUDETTE.....	Mécanique physique
M. PATY.....	Chimie

M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURISSEAU	Chimie
Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN	Géologie
M. LOCHET	Physique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
Mlle LAFFITTE	Physique
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. ANDRE	Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. MARTINET	Calcul infinitésimal
M. N.	Informatique

Maître de conférences honoraire -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M. RIBEREAU- GAYON Pascal	Chimie oenologie
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. GARNIER	Biophysique
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DRESS	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. DE MATHAN	Mathématiques
M. N. ABGRALL	Physique théorique
M. N. MINNAERT	Physique théorique
M. N.	Chimie minérale

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

A MA FEMME

A MES PARENTS

J'exprime ma profonde gratitude à Mademoiselle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et à Monsieur LASCOMBE, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux qui m'ont accueilli dans le Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux et m'ont fait bénéficier de leurs conseils et encouragements.

Je suis heureux de manifester ma reconnaissance et mon amitié à Monsieur PINEAU, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux qui m'a proposé le sujet de cette thèse, m'a initié à la recherche et m'a apporté une aide constante dans la conduite de mon travail.

Monsieur le Professeur PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut et Monsieur le Professeur LEMANCEAU m'ont fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. J'ai été très sensible à l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude ; je leur prie d'agréer l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à adresser à Monsieur HUYSKENS, Professeur à l'Université de Louvain, mes sincères remerciements pour avoir accepté de venir juger mon travail.

J'exprime ma sympathie aux membres du Département de Chimie-Physique et de l'Institut Paul-Pascal pour l'ambiance amicale et les concours divers qui ont facilité ce travail. Je pense tout particulièrement à Monsieur BIAIS avec qui l'échange des idées a été très fructueux, à Monsieur CRUEGE qui a grandement collaboré à la partie expérimentale, à Monsieur PASCO qui a mis au point les programmes que nous avons utilisés, à Messieurs DUFFOUR, MARTIN, MOINEAU, à Madame CORNUT et Mademoiselle JESEL qui m'ont prêté patiemment leur concours technique.

DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE SOLUTIONS ASSOCIEES PAR COMPARAISON DES DONNEES OBTENUES PAR CRYOSCOPIE ET PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

TABLES DES MATIERES

Symboles et définitions des grandeurs utilisées..... 1

INTRODUCTION..... 3

PREMIERE PARTIE - Analyse quantitative des solutions associées par cryométrie

Chapitre I - Rappel des principaux modèles de solutions associées permettant de relier les coefficients d'activité aux grandeurs caractéristiques de l'autoassociation..... 9

Chapitre II - Calcul des grandeurs caractéristiques de l'autoassociation à partir de la mesure de l'abaissement cryoscopique lorsque le solvant et le soluté sont miscibles à l'état solide..... 15

Chapitre III - Mesure de l'abaissement cryoscopique..... 23

DEUXIEME PARTIE - Analyse quantitative des solutions associées par spectroscopie infrarouge

Chapitre I - Détermination de la fraction de vibrateurs libres.. 31

Chapitre II - Mesure des absorbances..... 37

TROISIEME PARTIE - Méthode d'étude de la structure des solutions associées

Chapitre I - Détermination de la structure des multimères..... 41

Chapitre II - Recherche du mode d'association des multimères.. 43

QUATRIEME PARTIE - Application de la méthode d'analyse à l'étude de quelques solutions associées

Chapitre I - Présentation des résultats expérimentaux..... 59

Chapitre II - Interprétation des résultats expérimentaux et détermination des modes d'association..... 67

Chapitre III - Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres techniques..... 75

RESUME & CONCLUSION..... 83

APPENDICE I - Remarques sur la présence de soluté dans la phase solide. Exemple des systèmes cyclohexanone-fréon 112 et chloro-2 cyclohexanone-cyclohexane.. 87

APPENDICE II - Passage de la fraction molaire à la molarité. Calcul du volume excès..... 91

BIBLIOGRAPHIE..... 96

ABREVIATIONS EMPLOYEES

S.I.A. : Solution Idéale Associée

S.A.C.E. : Solution Associée avec Correction Entropique

SYMBOLES ET DEFINITIONS DES GRANDEURS LES PLUS UTILISEES

n_A Nombre de moles du soluté dans la solution

n_B Nombre de moles du solvant dans la solution

n_i Nombre de moles de multimères d'ordre i (n_1 = monomères, n_2 = dimères, ...)

$\Sigma\, n_i$ Nombre total de particules de soluté dans la solution : $\Sigma n_i = n_1 + n_2 + \ldots + n_i$

$\Sigma\, n_1^\circ$ Nombre total de multimères ouverts : $\Sigma n_i^\circ = n_2^\circ + n_3^\circ + \ldots + n_i^\circ$

$\Sigma\, n_i^f$ Nombre total de multimères fermés : $\Sigma n_i^f = n_2^f + n_3^f + \ldots + n_i^f$

x_A° Fraction molaire macroscopique du soluté : $x_A^\circ = n_A/(n_A + n_B)$

x_B° Fraction molaire macroscopique du solvant : $x_B^\circ = n_B/(n_B + n_A)$

x_B Fraction molaire effective du solvant : $x_B = n_B/(\Sigma n_i + n_B)$

x_i Fraction molaire effective du multimère d'ordre i : $x_i = n_i/(\Sigma n_i + n_B)$

Φ_A° Fraction volumique du soluté : $\Phi_A^\circ = n_A \overline{V}_A \Big/ \left[n_A \overline{V}_A + \Sigma (\overline{V}_i n_i)\right]$
($\overline{V}_B$, $\overline{V}_A$ et $\overline{V}_i$ sont les volumes molaires partiels du solvant, du soluté et du multimère d'ordre i)

Φ_B Fraction volumique du solvant : $\Phi_B = \overline{V}_B\, n_B \Big/ \left[\overline{V}_B\, n_B + \Sigma(\overline{V}_i n_i)\right]$

Φ_i Fraction volumique du multimère : $\Phi_i = \overline{V}_i\, n_i \Big/ \left[\overline{V}_B n_B + \Sigma\,(n_i\, \overline{V}_i)\right]$

χ Fraction de particules associées : $\chi = \Sigma\, n_i / n_A$

β	Fraction de monomères: $\beta = n_1 / n_A$
α	Fraction de vibrateurslibres: $\alpha = (n_1 + \Sigma n_i^\circ) / n_A$
f_B	Coefficient d'activité du solvant
γ_A	Coefficient d'activité du soluté (système de référence dissymétrique)
θ	Abaissement cryoscopique
λ	Constante cryoscopique du solvant
ρ	Coefficient de partage du soluté entre la phase solide et la phase liquide
D	Absorbance correspondant à la bande d'absorption dans la région fondamentale de valence du vibrateur X-H "libre"
ε	Coefficient d'extinction molaire relatif au vibrateur X-H "libre"
ω	Proportion de multimères fermés par rapport à l'ensemble des multimères
K_i	Constante d'association monomère-multimère d'ordre i dans le modèle S. I. A.
K_i°	Constante d'association monomère-multimère ouvert d'ordre i dans le modèle S. I. A.
K_i^f	Constante d'association multimère ouvert-multimère fermé d'ordre i dans le modèle S. I. A.
K°, K	Constante d'association des chaînes dans l'approximation de Mecke ou de Coggeshall et Saier dans le modèle S. I. A.
k_i, k_i°, k_i^f, k°	Constantes d'association dans le modèle S. A. C. E.

Les grandeurs expérimentales directement mesurées sont x_A°, x_B°, D, θ .

INTRODUCTION

Le concept d'association intermoléculaire a été introduit par Raoult (79) en 1884 et développé par Dolezalek (21) pour rendre compte des écarts entre les propriétés des solutions réelles et celles des solutions parfaites ; cette hypothèse ne préjugeait en rien de la nature des interactions conduisant à la formation des complexes moléculaires. Par la suite, on a constaté que les molécules susceptibles de s'associer possèdent, dans de nombreux cas, un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif tel que l'oxygène, l'azote, le soufre ou le fluor (64, 68). Cette observation a conduit Latimer et Rodebush (51) à introduire, en 1920, le concept de liaison hydrogène pour interpréter de nombreux phénomènes d'associations intermoléculaires.

L'existence de la liaison hydrogène a été confirmée, à maintes reprises, par diverses méthodes physico-chimiques. En particulier, on sait que lorsque des alcools, des phénols ou du pyrrole sont dissous dans un solvant inerte (solvant qui ne présente pas d'interaction spécifique avec le soluté) il peut s'établir, par l'intermédiaire des liaisons hydrogène, un équilibre thermodynamique entre des monomères et des multimères d'ordres différents (dimères, trimères,...) et de structures différentes (multimères ouverts et multimères fermés). De telles solutions sont dites "solutions associées".

Parmi les problèmes que pose l'étude des solutions associées, l'un des plus importants est d'établir d'une façon univoque la structure de ces solutions, c'est-à-dire d'évaluer la fraction effective de chaque espèce

de particules dans la solution (monomères, dimères ouverts, dimères fermés,...

A la suite des travaux de Mecke et Kempter (59) et de Prigogine (73), un grand nombre de chercheurs ont tenté de résoudre ce problème. Cependant, les conclusions des auteurs sont très souvent contradictoires, même lorsque les techniques expérimentales utilisées sont identiques. A titre d'exemple, plusieurs mémoires concernent l'éthanol en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone : Krestchmer et Wiebe (47), ainsi que Coburn et Grimwald (16) concluent à l'existence de dimères ouverts, tandis que Prigogine (73) et Liddel et Becker (52) aboutissent à la formation prépondérante de dimères fermés.

La raison essentielle des désaccords que l'on peut constater lors d'une étude bibliographique des solutions associées réside, nous semble-t-il, dans le fait que les auteurs ont cherché à résoudre le problème de la structure de ces solutions en interprétant les informations obtenues généralement à l'aide d'une seule technique. Il est alors nécessaire de choisir un modèle en formulant diverses hypothèses sur la présence de certains multimères seulement (c'est ainsi que l'équilibre monomère-dimère est souvent choisi), sur la structure de ces multimères et sur les valeurs relatives des constantes de divers équilibres. En outre, il est toujours nécessaire d'émettre une hypothèse pour relier la grandeur expérimentale (absorbance, déplacement chimique,...) à la grandeur structurale (nombre de monomères, nombre total d'espèces associées,...). On considère souvent que les diverses hypothèses sont vérifiées lorsque l'on peut rendre compte théoriquement des variations de la grandeur expérimentale en fonction d'une variable intensive du système. On comprend ainsi que, compte tenu de la pluralité des hypothèses et de l'incertitude des mesures, les auteurs peuvent aboutir à des conclusions différentes. Ces désaccords ont conduit quelques auteurs, notamment Huyskens (41, 42, 43) et nous-mêmes, à tenter de résoudre le problème de la structure des solutions autoassociées en utilisant plusieurs techniques.

La méthode que nous proposons consiste à exploiter simultanément les données expérimentales complémentaires obtenues par spectroscopie infrarouge et par cryométrie. La spectroscopie infrarouge permet de calculer la "fraction de vibrateurs libres", c'est-à-dire la fraction de mono-

mères augmentée des multimères ouverts grâce au dosage des groupements fonctionnels dont l'hydrogène n'est pas directement engagé dans une liaison intermoléculaire. La cryométrie permet de mesurer la fraction de particules du soluté ainsi que la fraction de monomolécules. La comparaison de ces informations complémentaires restreint le nombre des hypothèses sur la structure de la solution.

Nos premiers résultats (23,24) concernant notamment les solutions d'éthyl-3 pentanol-3 dans un solvant inerte furent confrontés dans le cadre des Recherches Coopératives sous Programme du Centre National de la Recherche Scientifique sur les Actions Intermoléculaires (R.C.P. n°1) avec les résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire et par absorption et dispersion diélectrique (18). Les divergences constatées entre les travaux démontrèrent la nécessité de poursuivre, pour chacune des méthodes, l'analyse critique des données expérimentales et de leur interprétation théorique. Nous présentons dans cemémoire le résultat de l'analyse critique que nous avons effectuée sur notre méthode.

Après avoir, dans les première et deuxième parties, rappelé et précisé les informations que l'on peut déduire de la mesure de l'abaissement cryoscopique d'une solution et de l'absorbance du vibrateur ν(X-H), nous exposerons, dans la troisième partie, la méthode pour établir la structure des solutions associées à partir de ces informations. Dans la dernière partie, nous appliquerons cette méthode à l'étude de quelques solutions et nous comparerons nos résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs à l'aide de techniques différentes.

PREMIERE PARTIE

ANALYSE QUANTITATIVE DES SOLUTIONS ASSOCIEES PAR CRYOMETRIE

Nous établirons dans cette première partie des relations permettant de calculer, à partir des valeurs de l'abaissement cryoscopique, les grandeurs caractéristiques des solutions associées moyennement concentrées. Ces relations, valables lorsque le solvant et le soluté sont miscibles à l'état solide, ont été établies en envisageant successivement deux hypothèses :

- les écarts des solutions associées aux lois des solutions parfaites sont essentiellement dus à la formation des multimères
- les écarts des solutions associées aux lois des solutions parfaites sont dus non seulement à la formation des multimères mais aussi aux différences de dimensions des particules dans la solution.

En outre, nous décrirons les améliorations que nous avons apportées à la méthode de mesure de l'abaissement cryoscopique.

CHAPITRE I

RAPPEL DES PRINCIPAUX MODELES DE SOLUTIONS ASSOCIEES PERMETTANT DE RELIER LES COEFFICIENTS D'ACTIVITE AUX GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE L'AUTOASSOCIATION

Du point de vue structural, une solution composée de n_B moles d'un solvant inerte et de n_A moles d'un soluté susceptible de s'autoassocier, est une solution pluraire constituée de n_B moles de solvant et de Σn_i particules formées de molécules de soluté (n_1 monomères, n_2 dimères...).

On peut caractériser l'autoassociation du soluté à l'aide des grandeurs

$$\chi = \text{fraction de particules associées} = \frac{\Sigma n_i}{\Sigma i n_i}$$

$$\beta = \text{fraction de monomères} = \frac{n_1}{\Sigma i n_i}$$

avec :

$$\Sigma n_i = n_1 + n_2 + \ldots + n_i$$

$$\Sigma i n_i = n_A$$

Or en thermodynamique phénoménologique, on analyse une solution associée en comparant son comportement à celui d'une solution binaire parfaite, c'est-à-dire une solution constituée de deux espèces de molécules semblables "tant au point de vue des interactions qu'elles exercent les unes sur les autres, qu'au point de vue de leurs formes et de leurs dimensions" (75). Pour rendre compte des écarts observés entre le comportement de la

solution réelle étudiée et celui de la solution binaire parfaite, on écrit les potentiels chimiques macroscopiques μ_B et μ_A du solvant et du soluté sous la forme :

$$\mu_B = g_B^* + RT \text{ Log } f_B \, x_B^\circ \qquad (I.1)$$

$$\mu_A = g_A^{\ominus} + RT \text{ Log } \gamma_A \, x_A^\circ \qquad (I.2)$$

où x_A° et x_B° sont les fractions molaires macroscopiques du soluté et du solvant. Nous utiliserons comme système de référence la solution infiniment diluée du soluté dans le solvant (système de référence dissymétrique) soit :

$$\gamma_A \longrightarrow 1 \text{ lorsque } x_A^\circ \longrightarrow 0$$

$$f_B \longrightarrow 1 \text{ lorsque } x_B^\circ \longrightarrow 1$$

g_B^* est donc l'enthalpie libre molaire du solvant pur à une pression P et une température T . $g_A^{\ominus}$ est l'enthalpie libre molaire du soluté dans un état hypothétique correspondant à la dilution infinie.

Remarque

Connaissant l'un des coefficients d'activité, l'autre peut être calculé à l'aide de la relation de Gibbs-Duhem (75) :

$$x_A^\circ \text{ d Log } \frac{\gamma_A}{f_B} = - \text{ d Log } f_B \qquad (I.3)$$

Pour déterminer les paramètres caractéristiques de l'autoassociation χ et β à partir des coefficients d'activité, il est nécessaire de relier les grandeurs macroscopiques aux grandeurs microscopiques. En considérant les différentes particules du soluté en équilibre thermodynamique, Prigogine a démontré (74, 75) que les potentiels chimiques macroscopiques μ_A et μ_B sont égaux aux potentiels chimiques microscopiques des monomolécules dans la solution pluraire, soit :

$$\mu_B = \mu_{B_1} \qquad (I.4)$$

$$\mu_A = \mu_{A_1} \qquad (I.5)$$

Dès lors, il reste à expliciter les potentiels microscopiques μ_{A_1} et μ_{B_1}. Pour cela, on doit comparer le comportement de la solution associée microscopique à celui d'une solution parfaite constituée de n_B molécules + Σn_i particules. Pour effectuer cette comparaison, on peut poser deux modèles de solutions :

1) le modèle de la Solution Idéale Associée (modèle S.I.A.) développé par Prigogine (74, 75)

2) le modèle de la Solution Associée avec Correction Entropique (modèle S.A.C.E.) découlant des calculs de Flory-Huggins (30, 31).

I-1 - MODELE DE LA SOLUTION "IDEALE ASSOCIEE"

Si l'on considère que les écarts de la solution associée aux lois des solutions parfaites binaires sont dus uniquement à l'autoassociation, c'est-à-dire à la diminution du nombre des molécules du soluté par la formation de multimères, on peut admettre en première approximation que la solution pluraire constituée de n_B molécules + Σn_i particules est une solution parfaite. Les potentiels chimiques microscopiques du solvant et de chacune des particules en solution sont :

$$\mu_{B_1} = g_B^* + RT \text{ Log } x_B \qquad \text{(I. 6)}$$

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= g_1^{\ominus} + RT \text{ Log } x_1 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_i &= g_i^{\ominus} + RT \text{ Log } x_i \end{aligned}\right\} \qquad \text{(I. 7)}$$

où x_B et x_i sont les fractions molaires effectives du solvant et des particules du soluté, soit :

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + \Sigma n_i} \qquad\qquad x_i = \frac{n_i}{n_B + \Sigma n_i}$$

Compte tenu des relations (I. 4) et (I. 5) , la comparaison des expressions (I. 1) et (I. 6), (I. 2) et (I. 7) conduit à :

$$\text{Log } f_B = - \text{Log} \left[1 - x^\circ_A (1 - \chi) \right] \qquad (I.8)$$

$$\text{Log } \gamma_A = \text{Log } \beta - \text{Log} \left[1 - x^\circ_B (1 - \chi) \right] \qquad (I.9)$$

Ces deux dernières relations permettent d'obtenir à partir de (I. 3) :

$$x^\circ_A \, d \text{ Log } \beta = d \text{ Log} \left[1 - x^\circ_A (1 - \chi) \right] \qquad (I.10)$$

La mesure de f_B ou de γ_A permet donc de calculer χ et β.

I-2 - MODELE DE LA SOLUTION ASSOCIEE AVEC CORRECTION ENTROPIQUE

Le modèle précédent ne tient pas compte des différences de taille des particules. Si l'on considère la solution associée composée de n_B molécules de solvant de n_1 monomères, de n_2 dimères, ..., soit n_B molécules + Σn_i particules de tailles différentes, les calculs de thermodynamique statistique développés par Flory-Huggins (30, 31) permettent d'exprimer l'entropie de mélange sous la forme :

$$S_M = - R \left[n_B \text{ Log } \Phi_B + \Sigma_i \, (n_i \text{ Log } \Phi_i) \right]$$

où Φ_B et Φ_i sont les fractions volumiques du solvant et du multimère d'ordre i, soit :

$$\Phi_B = \frac{\bar{V}_B \, n_B}{\bar{V}_B \, n_B + \Sigma (\bar{V}_i \, n_i)} \quad ; \quad \Phi_i = \frac{\bar{V}_i \, n_i}{\bar{V}_B \, n_B + \Sigma (\bar{V}_i n_i)}$$

En supposant que les volumes partiels $\bar{V}_B$ et $\bar{V}_i$ du solvant et des multimères sont indépendants de la concentration et que le volume occupé par un multimère d'ordre i est i fois plus grand que le volume V_{A_1} occupé par un monomère :

$$\bar{V}_i = i \, \bar{V}_{A_1} = i \, V_{A_1}$$

et en posant :

$$\frac{V_B}{V_{A_1}} = r$$

on obtient :

$$\Phi_B = \frac{r\, n_B}{r\, n_B + \Sigma\, i\, n_i} = 1 - \Phi^\circ_A \quad ; \quad \Phi_i = \frac{i\, n_i}{r\, n_B + \Sigma\, i\, n_i}$$

En outre, la relation entre Φ°_A et x°_A est :

$$\Phi^\circ_A = \frac{x^\circ_A}{x^\circ_A (1 - r) + r} \qquad \text{(I. 10 bis)}$$

Si l'on admet que l'enthalpie de mélange observée lors de la dilution de n_A moles de soluté dans n_B moles de solvant est uniquement due à la modification du nombre de liaisons hydrogène dans le système, la solution qui serait formée à partir de n_B moles de solvant et des i multimères purs peut être considérée comme un système parfait au point de vue des interactions. L'enthalpie de mélange de ce système est nulle et l'enthalpie libre de mélange est :

$$G_M = - TS_M$$

Les potentiels chimiques des différentes espèces de particules dans la solution peuvent être calculés à partir de la relation générale :

$$\mu_M = \frac{\partial G_M}{(\partial n_i)_{T, P, n_j \neq i}}$$

On obtient (94)

$$\mu_B = g^*_B + RT \left[\text{Log } \Phi_B + 1 - r \left[1 - x^\circ_A (1 - \chi) \right] / \left[r + x^\circ_A (1 - r) \right] \right] \qquad \text{(I. 11)}$$

$$\mu_i = g^\Theta_i + RT \left[\text{Log } \Phi_i + 1 - i \left[1 - x^\circ_A (1 - \chi) \right] / \left[r + x^\circ_A (1 - r) \right] \right] \qquad \text{(I. 12)}$$

Compte tenu des relations (I. 4) et (I. 5), la comparaison de (I. 1) et (I. 11) d'une part et de (I. 2) et (I. 12) pour i = 1 d'autre part, conduit à :

$$\text{Log } f_B = \text{Log } \frac{r}{r + x^\circ_A (1 - r)} + \Phi^\circ_A (1 - r\chi) \qquad \text{(I. 13)}$$

$$\text{Log } \gamma_A = \text{Log } \beta / \left[r + x^\circ_A (1 - r) \right] + \Phi^\circ_A (1 - \chi) + 1 - \frac{1}{r + x^\circ_A (1 - r)} \qquad \text{(I. 14)}$$

Lorsque le rapport r des volumes molaires du solvant et du soluté est voi-

sin de l'unité, les relations précédentes se simplifient (75) :

$$\text{Log } f_B = x^\circ_A (1 - \chi) \qquad \text{(I. 15)}$$

$$\text{Log } \gamma_A = \text{Log } \beta + x^\circ_A (1 - \chi) \qquad \text{(I. 16)}$$

De plus, ces deux dernières relations permettent d'obtenir à partir de (I. 3) :

$$x^\circ_A \, d \text{ Log } \beta = d \left[x^\circ_A \, (1 - \chi) \right] \qquad \text{(I. 17)}$$

Remarque : comparaison des deux modèles de solution

Pour effectuer cette comparaison, développons, comme l'a fait Prigogine (74), le deuxième membre de l'expression (I. 8) suivant les puissances de la variable $x^\circ_A (1 - \chi)$, soit :

$$\text{Log } f_B = x^\circ_A (1 - \chi) + \frac{x^{\circ 2}_A}{2} (1 - \chi)^2 + \ldots\ldots \qquad \text{(I. 18)}$$

La comparaison de (I. 18) et de (I. 15) met en évidence que pour une valeur du coefficient d'activité f_B, la valeur de χ déduite du modèle S. I. A. est plus grande que celle déduite du modèle S. A. C. E. Le fait de négliger les différences de dimensions entre les particules dans la solution se traduit par une sous-estimation de l'autoassociation. Cependant les différences entre les deux modèles n'interviennent qu'à partir du terme du deuxième ordre en $x^\circ_A (1 - \chi)$: pour les solutions diluées, compte tenu des incertitudes inhérentes à la détermination du coefficient d'activité, on pourra négliger les écarts entre les valeurs de χ déduites des deux modèles de solution.

CHAPITRE II

CALCUL DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE L'AUTOASSOCIATION A PARTIR DE LA MESURE DE L'ABAISSEMENT CRYOSCOPIQUE LORSQUE LE SOLVANT ET LE SOLUTE SONT MISCIBLES A L'ETAT SOLIDE

Depuis que Raoult (80) a suggéré que les propriétés cryoscopiques anormales des solutions d'alcool dans le benzène étaient dues à l'autoassociation du soluté, la cryoscopie a souvent été utilisée pour l'étude physico-chimique des solutions associées (5, 12, 34, 35, 39, 44, 45, 50, 60, 89, 95, ...). Cependant les relations généralement utilisées pour ces études sont valables lorsque le soluté et le solvant ne sont pas miscibles à l'état solide. S'il n'en est pas ainsi, les anomalies des propriétés cryoscopiques ne sont pas uniquement attribuables à l'autoassociation du soluté. En effet, lorsqu'on utilise des solvants appartenant à la classe des composés globulaires (75), solvants caractérisés par une constante cryoscopique élevée, nous avons constaté expérimentalement que la présence du soluté dans la phase solide doit être souvent envisagée (23, 24). Nous présenterons en appendice la mise en évidence de la miscibilité du solvant et du soluté dans la phase solide pour le système cyclohexane-chlorocyclohexanone.

Nous déterminerons donc les paramètres caractéristiques de l'autoassociation en envisageant les équilibres suivants :

1) solvant liquide $\rightleftharpoons$ solvant solide

2) soluté liquide $\rightleftharpoons$ soluté solide

Pour effectuer les calculs, nous poserons comme hypothèse que la phase solide se comporte comme une solution idéale, cela revient à admettre que le soluté dans la phase solide est sous forme monomère. Cette hypothèse se justifie par

le fait que la fraction molaire du soluté dans la phase solide est très faible.

I - RELATION D'EQUILIBRE ENTRE LE SOLVANT LIQUIDE ET LE SOLVANT SOLIDE

L'hypothèse de la solution solide idéale étant admise, les potentiels chimiques μ_B du solvant liquide et μ'_B du solvant solide s'expriment (*) :

$$\mu_B = g^*_B + RT \text{ Log } f_B x^\circ_B$$

$$\mu'_B = g^{*\prime}_B + RT \text{ Log } x^{\circ\prime}_B$$

les conditions d'équilibre thermodynamique imposent :

$$\mu_B = \mu'_B$$

En appliquant la relation de Gibbs-Helmholtz (75), on peut écrire :

$$\text{Log} \left[\frac{x^{\circ\prime}_B}{f_B \cdot x^\circ_B} \right]_{T_B}^{T} = - \int_{T_B}^{T} \frac{\Delta H_B}{RT^2} \, dT$$

où T_B est la température de fusion du solvant pur.
La variation de l'enthalpie de fusion, ΔH_B, avec la température est donnée par la relation de Kirchhoff (75) ; lorsque la différence ΔC_B entre la chaleur spécifique molaire à pression constante du solvant solide et celle du solvant liquide peut être considérée comme indépendante de la température, on obtient en remarquant que pour $x^\circ_B \longrightarrow 1$, $T \longrightarrow T_B$ et $\text{Log } (x^{\circ\prime}_B / x^\circ_B) \longrightarrow 0$:

$$\text{Log} \frac{x^{\circ\prime}_B}{f_B x^\circ_B} = \frac{\Delta H^\circ_B}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right] + \frac{\Delta C_B}{R} \left[\text{Log} \frac{T_B}{T} + 1 - \frac{T_B}{T} \right] \qquad (I.19)$$

où ΔH°_B est l'enthalpie de fusion du solvant pur.

- Application aux solutions diluées

Posons :

$\theta = T_B - T$ = abaissement cryoscopique

$\lambda = RT^2_B / \Delta H^\circ_B$ = constante cryoscopique du solvant.

(*) Nous caractériserons les grandeurs relatives à l'état solide par le signe '.

Le développement du deuxième membre de la relation (I. 19) par rapport aux puissances de θ / λ conduit à :

$$\text{Log} \frac{x^{\circ}{}'_B}{f_B x^{\circ}_B} = \frac{\theta}{\lambda} + \ldots + \frac{\theta^n}{\lambda^n} \left[\frac{\lambda^{n-1}}{T_B^{n-1}} - \frac{(n-1)\Delta C_B \lambda^n}{n(RT_B)^n} \right]$$

Lorsqu'on étudie des solutions dont la fraction molaire est de l'ordre de 0,1 et que la précision sur l'abaissement cryoscopique est de l'ordre de 0,005 C, on peut limiter le développement au deuxième ordre, soit :

$$\text{Log} \frac{x^{\circ}{}'_B}{f_B x^{\circ}_B} = \frac{\theta}{\lambda} + q \frac{\theta^2}{\lambda^2} \qquad \text{où} \qquad q = \frac{\lambda}{T_B} - \frac{\lambda^2 \Delta C_B}{2(RT_B)^2} \qquad \text{(I. 20)}$$

Remarque : Si nous avions considéré la variation de ΔC_B en fonction de la température, le terme caractéristique de cette variation apparaîtrait dans le coefficient du troisième ordre que nous négligeons.

II - RELATION D'EQUILIBRE ENTRE LE SOLUTE LIQUIDE ET LE SOLUTE SOLIDE

En faisant l'hypothèse de la solution solide idéale et en prenant l'état infiniment dilué comme système de référence, les potentiels chimiques μ_A et μ'_A du soluté dans la phase liquide et dans la phase solide s'écrivent :

$$\mu_A = g^{\ominus}_A + RT \text{ Log } \gamma_A x^{\circ}_A$$

$$\mu'_A = g^{\ominus}_A{}' + RT \text{ Log } x^{\circ}{}'_A$$

$g^{\ominus}_A$ et $g^{\ominus}_A{}'$ sont les enthalpies libres molaires des monomères du soluté dans un état hypothétique correspondant à la dilution infinie. La relation de Gibbs-Helmholtz (75) conduit à :

$$\text{Log} \left[\frac{x^{\circ}{}'_A}{\gamma_A x^{\circ}_A} \right]_{T_B}^{T} = - \frac{1}{R} \int_{T_B}^{T} \frac{\Delta H^{\ominus}}{T^2} \, dT$$

ΔH° représente l'enthalpie de fusion, à la température T, du soluté s'il était constitué à l'état pur de monomolécules.

En définissant le cœfficient de partage, ρ, du soluté entre les phases solide et liquide :

$$\rho = \frac{x^{\circ\prime}_A}{\gamma_A \, x^{\circ}_A} \qquad \text{et } \rho_o = \lim_{x^{\circ}_A \longrightarrow 0} \rho \qquad (I.21)$$

on a :

$$\text{Log } \frac{\rho}{\rho_o} = - \frac{1}{R} \int_{T_B}^{T} \frac{\Delta H^{\circ}}{T^2} \, d\,T$$

- Application aux solutions diluées

La valeur de ρ est généralement faible ; il est difficile de déterminer avec précision l'enthalpie ΔH° et la valeur limite ρ_o. Pour les solutions diluées, nous poserons :

$$\rho \equiv \rho_o \qquad (I.22)$$

III - RELATION ENTRE LES GRANDEURS χ et β ET L'ABAISSEMENT CRYOSCOPIQUE

Pour relier la mesure de l'abaissement cryoscopique aux paramètres caractéristiques de l'autoassociation tels que χ et β, nous envisagerons successivement les modèles S.I.A. et S.A.C.E.

III-1 - Modèle S.I.A.

III-1.1 - Relations théoriques

L'ensemble des relations (I.20), (I.21), (I.22) , (I.8) et (I.9) permet d'écrire :

$$\text{Log } \frac{1 - x^{\circ}_A (1 + \rho_o \, \beta - \chi)}{(1 - x^{\circ}_A)} = \frac{\theta}{\lambda} + q \, \frac{\theta^2}{\lambda^2}$$

Le développement du premier membre peut être limité aux termes du deuxième ordre lorsque $x^{\circ}_A < 0,1$ et lorsque l'abaissement cryoscopique est connu à

0,005 C près ; on obtient :

$$\chi - \rho\beta = \frac{(x_A^{\circ 2} + x_A^{\circ}) - \left[(x_A^{\circ 2} + x_A^{\circ}) - 2\, x_A^{\circ 2} \left(\frac{\theta}{\lambda} + q \frac{\theta^2}{\lambda^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}{x_A^{\circ 2}} \qquad (I.23)$$

D'autre part la relation de Gibbs-Duhem, écrite ci-dessus (I.10) permet d'exprimer χ et β en fonction de x_A°.

III-1.2 - Méthode de calcul (*)

L'expression (I.23) permet le calcul numérique de l'expression $\chi - \rho\beta$ à partir des valeurs expérimentales θ , correspondant à diverses valeurs x_A°. A l'aide d'un ordinateur, on peut trouver le polynome d'ordre q le plus représentatif des variations de l'expression $\chi - \rho\beta$ en fonction de la fraction molaire

$$\chi - \rho\beta = U_{(x)} = U_o + U_1 x_A^{\circ} + \ldots + U_q x_A^{\circ q} \qquad (I.24)$$

en remarquant que $\chi \longrightarrow 1$ et $\beta \longrightarrow 1$ lorsque $x_A^{\circ} \longrightarrow 0$, on déduit

$$\rho_o = 1 - U_o \qquad (I.25)$$

Pour effectuer les calculs de χ et β , nous considérerons pour la fraction molaire la suite :

$$x_o, x_1 \ldots\ldots\ldots\ldots x_{n-1}, x_n$$

tel que

$$x_n = n \Delta x$$

Nous désignerons par χ_n, β_n et U_n les valeurs prises par les fonctions χ , β et U lorsque $x_A^{\circ} = x_n$. La quantité Δx sera choisie suffisamment petite pour que l'on puisse écrire l'expression (I.24) et l'équation de Gibbs-Duhem (I.10) sous les formes :

(*) Les calculs numériques ont été effectués à l'aide d'un ordinateur I.B.M. 360-44 : les programmes ont été mis au point par Monsieur A. Pasco.

$$\Delta_n \chi = U'_{(n-1)} \Delta x + \rho \Delta_n \beta \qquad (I.26)$$

et

$$\frac{\Delta_n \beta}{\beta_{(n-1)}} = \frac{\frac{\chi_{(n-1)}^{-1}}{x_{(n-1)}} \Delta x + \Delta_n \chi}{1 - x_{(n-1)}\left[1 - \chi_{(n-1)}\right]} \qquad (I.27)$$

Dans ces expressions $\Delta_n \chi$ et $\Delta_n \beta$ sont les variations de χ et β lorsque x_A° varie de $x_{(n-1)}$ à x_n

$$\Delta_n \chi = \chi_n - \chi_{(n-1)}$$

$$\Delta_n \beta = \beta_n - \beta_{(n-1)}$$

et $U'_{(n-1)}$ est la valeur prise par la dérivée du polynome U_x lorsque $x_A^\circ = (n-1)\Delta x$.

La combinaison des expressions (I.26) et (I.27) conduit à :

$$\chi_n = \chi_{(n-1)} - \frac{\left[1 - \chi_{(n-1)}\right]\left[\chi_{(n-1)} - U_{(n-1)} + U'_{(n-1)} x^2_{(n-1)}\right] - U'_{(n-1)} x_{(n-1)}}{x_{(n-1)}\left[U_{(n-1)} + \left[1 - x_{(n-1)}\right]\left[1 - \chi_{(n-1)}\right]\right]} \Delta x \qquad (I.28)$$

En remarquant que

$$\Delta x \left[\frac{1 - \chi_{(n-1)}}{x_{(n-1)}}\right] = 1 - \chi_1$$

on obtient :

$$\chi_1 = 1 + \frac{U_1}{1 - 2\rho} \Delta x$$

Nous avons calculé les valeurs $\chi_1 \ldots\ldots \chi_n$ et nous avons obtenu les polynomes $\chi_{(x)}$ et $\beta_{(x)}$ les plus représentatifs des variations de ces paramètres.

III-2 - Modèle S.A.C.E.

Pour calculer χ et β en utilisant le modèle S.A.C.E., nous avons suivi une méthode de calcul semblable à celle développée ci-dessus.

Les relations (I.20,21,22) et (I.15,16) permettent d'écrire en limitant le développement du premier membre de (I.20) au deuxième ordre :

$$\chi^* - \rho\,\beta^* = \left[\frac{\theta}{\lambda\, x^\circ_A} + q \quad \frac{\theta^2}{\lambda^2\, x^\circ_A} - \frac{x^\circ_A}{2} \right] = U^*_{(x^\circ_A)} = U^*_o + U^*_1 x^\circ_A + \ldots$$

(Les astérisques précisent que les grandeurs sont calculées en considérant le modèle S. A. C. E.).

A l'aide de l'expression (I. 17), on aboutit à :

$$\chi^*_n = \chi^*_{(n-1)} - \frac{\left[1 - \chi^*_{(n-1)}\right]\left[\chi^*_{(n-1)} - U^*_{(n-1)}\right] - U'^*_{(n-1)}\, x_{(n-1)}}{x_{(n-1)}\left[U^*_{(n-1)} + 1 - \chi^*_{(n-1)} \right]} \Delta x \qquad (I.29)$$

Comme précédemment on en déduit les polynomes représentatifs des variations de la fraction de particules et de la fraction de monomères en fonction de la fraction molaire.

CHAPITRE III

MESURE DE L'ABAISSEMENT CRYOSCOPIQUE

L'abaissement cryoscopique d'une solution peut être mesuré en utilisant deux méthodes connues sous le nom de cryométrie cinétique et cryométrie statique (25). La méthode cinétique consiste à étudier en fonction du temps, l'évolution de la température d'une solution de concentration connue, soit pendant le refroidissement (cristallisation commençante), soit pendant le réchauffement (fusion finissante). La méthode statique consiste à mettre en présence, dans un récipient isolé, une phase solide (solvant pur) et une phase liquide (solvant + soluté) ; la température du système et la concentration de la phase liquide sont mesurées lorsque l'équilibre thermique est atteint.

Nous avons effectué quelques expériences à l'aide de la méthode statique. Notre appareillage permettait la mesure de la température de l'équilibre avec précision (à 10^{-3} degré près) ; cependant le dosage par spectroscopie infrarouge de la phase liquide ne nous a pas permis de connaître les valeurs des fractions molaires à moins de 2% près. N'ayant pas eu la possibilité d'améliorer la technique du dosage, nous avons préféré déterminer l'abaissement cryoscopique à l'aide de la méthode cinétique.

Nous présenterons tout d'abord cette méthode et nous décrirons ensuite la technique expérimentale que nous avons utilisée.

I - CRYOMETRIE PAR LA METHODE CINETIQUE

I-1 - Fusion finissante

Sur le graphique 1, nous avons représenté l'évolution de la température en fonction du temps lorsque l'on réchauffe la solution préala-

blement congelée. La portion AB correspond à la fusion des cristaux présents dans la phase liquide, la portion CD correspond au réchauffement du système complètement sous forme liquide. Le point F déterminé par l'intersection des branches AB et CD représente la température de fusion du dernier cristal ; à ce moment la fraction molaire de la phase liquide reprend la valeur initiale de la solution.

La détermination de la position du point F est effectuée avec la meilleure précision lorsque, comme l'a montré Huyskens (40) :

- la température du bain extérieur est la plus proche possible de la température de fusion de la solution
- la vitesse de réchauffement est lente
- l'agitation est efficace.

Pratiquement, la température mesurée est celle de la phase liquide dans laquelle plonge le thermomètre. Cette phase liquide sert de conducteur thermique entre le bain extérieur et les cristaux ; sa température est plus élevée que la température d'équilibre du système. La méthode de fusion finissante conduit donc à une valeur légèrement trop faible de l'abaissement cryoscopique.

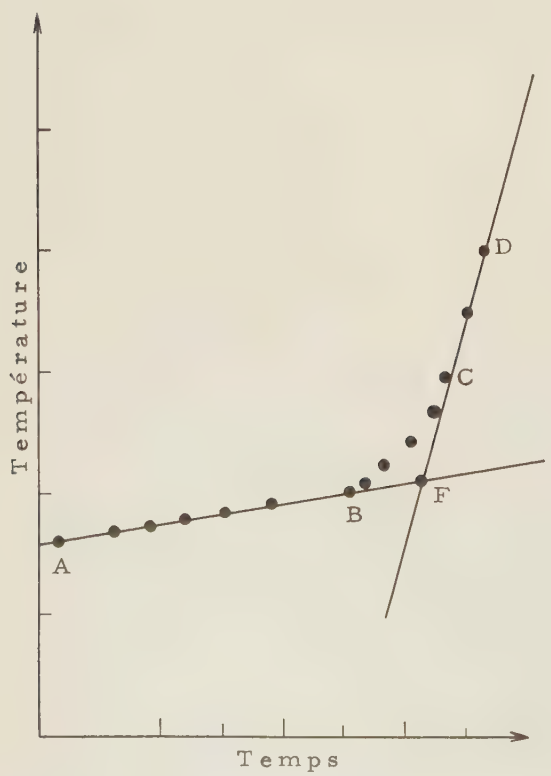


Fig.1 - Détermination de l'abaissement cryoscopique par la méthode de fusion finissante.

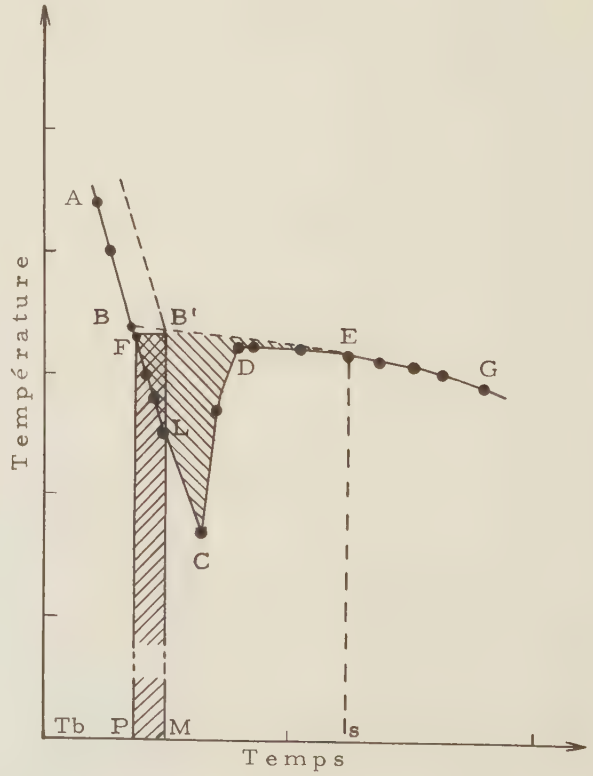


Fig.2 - Détermination de l'abaissement cryoscopique par la méthode de cristallisation commançante.

I-2 - Cristallisation commençante

Nous avons porté sur le graphique 2 l'évolution de la température en fonction du temps lorsqu'on refroidit la solution. En première approximation, la température de cristallisation de la solution de fraction molaire connue est fixée par le point D situé après le phénomène de surfusion représenté par la portion de courbe B C D.

En fait, la température lue au point D est inférieure à celle correspondant à la cristallisation commençante : d'une part, le développement des cristaux pendant la période CD augmente la concentration de la phase liquide par rapport à sa valeur initiale et, d'autre part, la phase liquide, conducteur thermique, a une température légèrement inférieure à celle des cristaux.

Parmi les méthodes qui ont été proposées pour corriger la valeur de la température lue au point D ou pour éviter la surfusion, nous avons choisi celle de Taylor et Rossini (86) qui consiste à rechercher à partir du graphe expérimental (fig. 2) la courbe de refroidissement que l'on aurait obtenue en l'absence de surfusion ; cette méthode peut être décomposée en deux opérations. On recherche tout d'abord le point B' figuratif du temps t_B, auquel aurait dû commencer la cristallisation (sans surfusion) pour que la courbe théorique de refroidissement soit confondue avec la courbe expérimentale à partir du point E (le choix du point E sera précisé plus loin) ; on détermine ensuite la température que l'on aurait mesurée au temps $t_{B'}$.

Le temps nécessaire pour que le bain à la température T_b absorbe une certaine quantité de chaleur pendant le phénomène de surfusion est plus grand que celui qui aurait été nécessaire pour absorber la même quantité de chaleur en l'absence du phénomène de surfusion ; on peut écrire :

$$t_E - t_B > t_E - t_{B'}$$

Les températures figurées par les points B et B' étant très proches, la variation d'enthalpie du système est pratiquement la même, qu'il y ait ou non surfusion, pour faire évoluer le système de B à E :

$$H_B - H_E \simeq H_{B'} - H_E$$

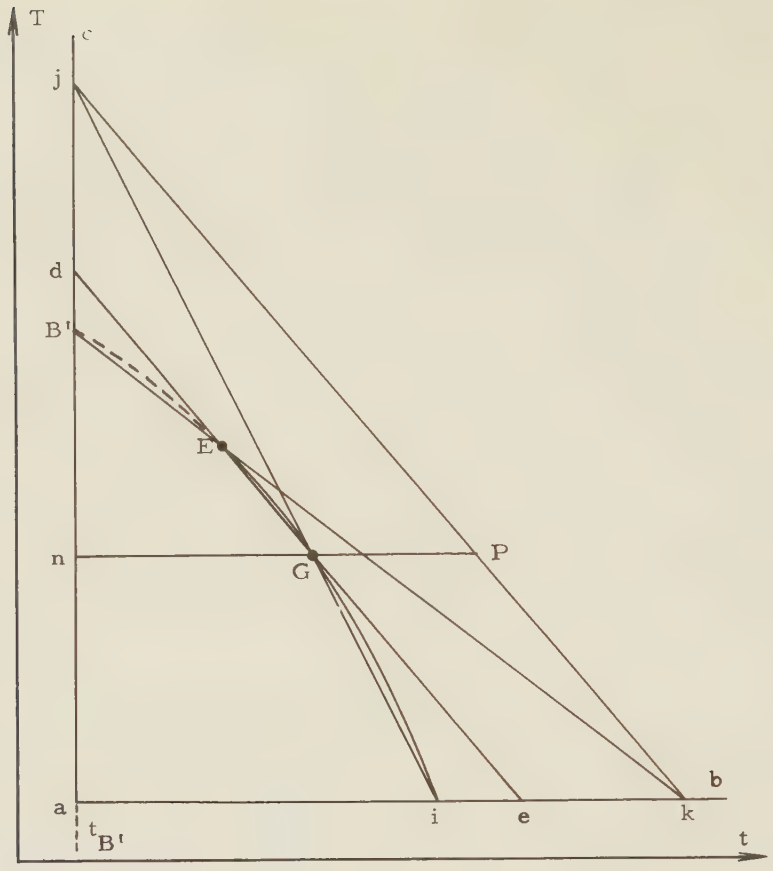


Fig.3 - Construction graphique de Taylor & Rossini (86) permettant d'obtenir la température de cristallisation commançante.

La transmission de l'énergie calorifique par conductibilité peut s'écrire :

$$d H = k (T - T_b) d t$$

où T_b est la température du bain extérieur, T celle de la solution et k le coefficient de transport de chaleur. L'aire comprise sous la courbe T = f(t) limitée par les points B et E représente donc la variation d'enthalpie du système quand il passe de l'état B à l'état E :

$$H_B - H_E = k \text{ (aire BCDESP)} = k \text{ (aire BLMP)} + k \text{ (aire LCDESM)}$$

de même

$$H_{B'} - H_E = k \text{ (aire B'ESM)} = k \text{ (aire B'LCDE)} + k \text{ (aire LCDESM)}$$

On déduit :

Aire (BLMP) = Aire (B'LCDE)

et Aire (FB'MP) = Aire (BLCDE)

On peut déterminer sur le graphe de la figure 2 l'aire (BLCDE) et la différence $T_B - T_b$. On calcule alors la largeur $t_{B'} - t_B$ du rectangle TB'MP et l'on connaît

ainsi le temps $t_{B'}$ auquel la cristallisation aurait dû commencer.

Taylor et Rossini démontrent que la courbe de refroidissement, après le début de la cristallisation, est une hyperbole équilatère. On choisit sur le graphe expérimental de la figure 2 le point E suffisamment loin du phénomène de surfusion afin que le segment EG puisse être considéré comme une portion de cette hyperbole équilatère. Le point B' est alors déterminé à l'aide de la construction suivante (figure 3) :

$$\frac{nG}{nP} = \frac{nd}{nj} \qquad \text{et} \qquad \frac{ai}{ak} = \frac{nG}{nP}$$

d'où

$$\frac{nd}{nj} = \frac{ai}{ak}$$

Cette dernière égalité montre que la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{nd}{nG} \cdot \frac{aB'}{ai} = \frac{aB'}{ak} \cdot \frac{nj}{nG}$$

Cette relation traduit le fait que le produit des pentes des cordes EG et B'i est égal au produit des pentes des cordes B'E et Gi. Cette condition est nécessaire et suffisante pour que les points B', E, G et i soient sur une hyperbole équilatère.

$$\frac{nd}{nG} \cdot \frac{aB'}{ai} = \frac{aB'}{ak} \cdot \frac{nj}{nG}$$

Cette égalité est une propriété de l'hyperbole équilatère : le produit des pentes des cordes joignant quatre points d'une hyperbole équilatère deux à deux est constant.

II - DESCRIPTION DU CRYOMETRE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le récipient contenant la solution est un vase de type Dewar (fig. 4) (hauteur 20 cm, diamètre intérieur 6 cm, diamètre extérieur 8 cm) non argenté, muni d'un robinet qui permet de contrôler le vide entre les deux parois. Il est équipé d'un agitateur rotatif (150 tours/mn) constitué de deux palettes hélicoidales qui entourent le thermomètre. Le volume de chaque solution étudiée est de 150 cm^3.

La température est mesurée grâce à un thermomètre

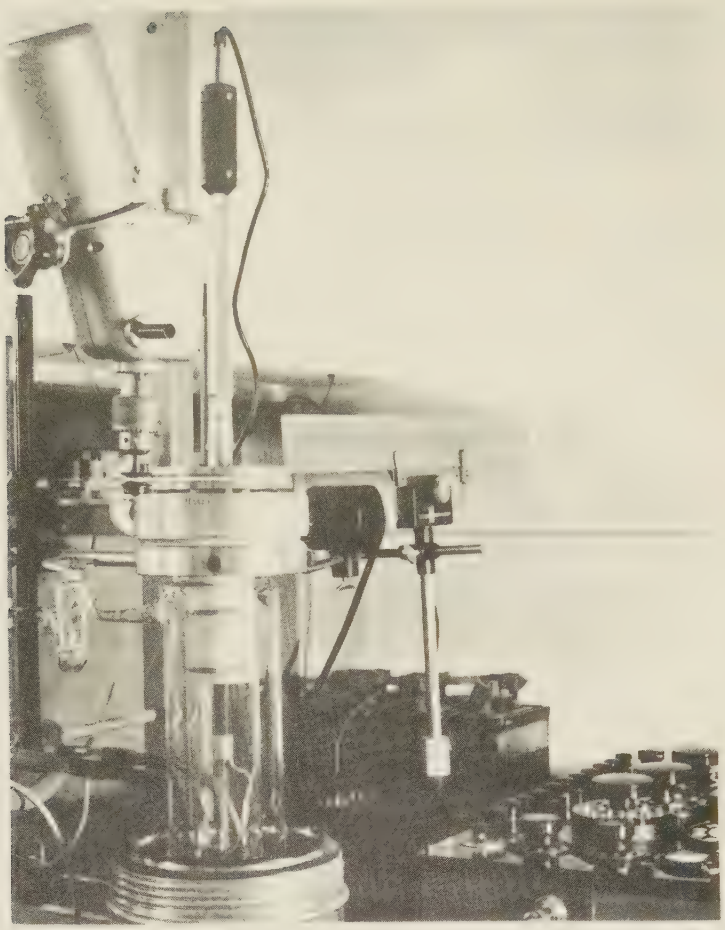


Fig. 4 - Eléments du cryomètre utilisés pour nos mesures.

constitué par une sonde de platine totalement immergée dans la solution. La variation de sa résistance, de 0,1 ohm par degré, est mesurée à l'aide d'un pont de Mueller dont les résistances (thermorégularisées à 35 ± 0,01° C) sont réglables à 10^{-4} ohm près. L'égalité des bras du pont est contrôlée à l'aide d'un galvanomètre dont la sensibilité est de 0,1 volt/mm à 1 mètre. Ces trois éléments (Leeds et Northrup) permettent de connaître la température à 10^{-3} degré près.

Le bain extérieur est constitué d'un vase Dewar de trois litres alimenté par un liquide thermorégularisé : sa température fixe, connue à 0,1 degré près, est déterminée de telle façon que l'on ait une vitesse de refroidissement ou de réchauffement de la solution de 2 à 3 degrés en 1 heure.

DEUXIEME PARTIE

ANALYSE QUANTITATIVE DES SOLUTIONS ASSOCIEES PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

CHAPITRE I

DETERMINATION DE LA FRACTION DE VIBRATEURS LIBRES

I - LES DIFFERENTS TYPES DE VIBRATEURS CARACTERISTIQUES DES SOLUTIONS ASSOCIEES

Les différentes particules présentes dans une solution associée peuvent être caractérisées à priori par les quatre types de vibrateurs représentés, dans le cas particulier d'un alcool, sur la figure 5 :

- les vibrateurs libres appartenant aux molécules isolées (type I) ;
- les vibrateurs situés en début de chaîne d'un multimère et dont seul l'hydrogène est engagé dans une liaison intermoléculaire (type II) ;
- les vibrateurs situés en bout de chaîne d'un multimère dont seul l'atome lié à l'hydrogène fonctionnel est perturbé par l'hydrogène d'une molécule voisine (type III) ;
- les vibrateurs des multimères cycliques et des multimères en chaîne d'ordre supérieur à deux perturbés à la fois sur leurs deux composants (type IV).

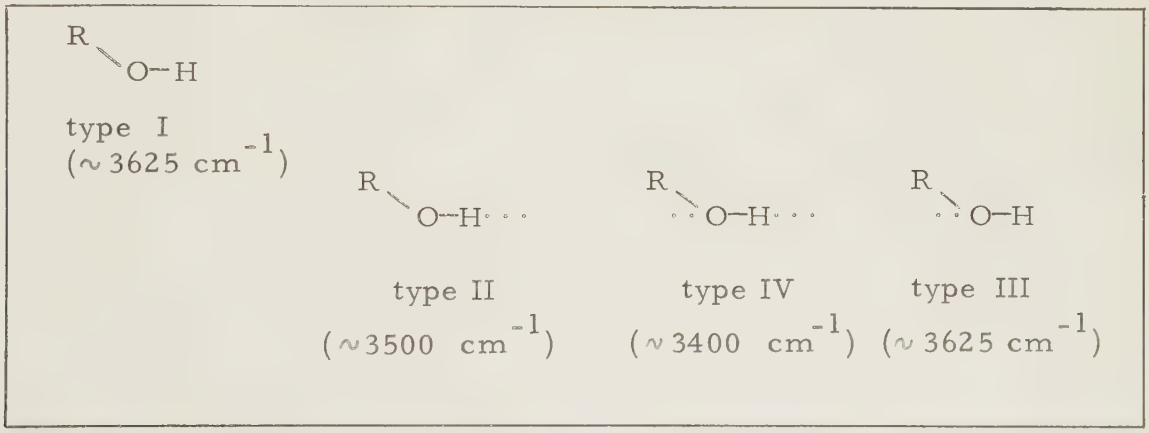


Fig. 5 - Groupements fonctionnels caractéristiques des solutions associées.

On sait que la spectroscopie infrarouge, dont la "période d'observation" (10^{-14} seconde environ) est inférieure à la durée de vie des particules associées (10^{-8} seconde environ) (54), permet de discerner les divers types de vibrateurs.

Ainsi, dans la région fondamentale de valence du vibrateur XH, l'autoassociation se manifeste par la présence de deux zones d'absorption de largeurs inégales(26, 27, 33, 85...). A titre d'exemple, le spectre de l'éthyl-3-pentanol-3 dissous dans le fréon 112 est représenté sur la figure 6.

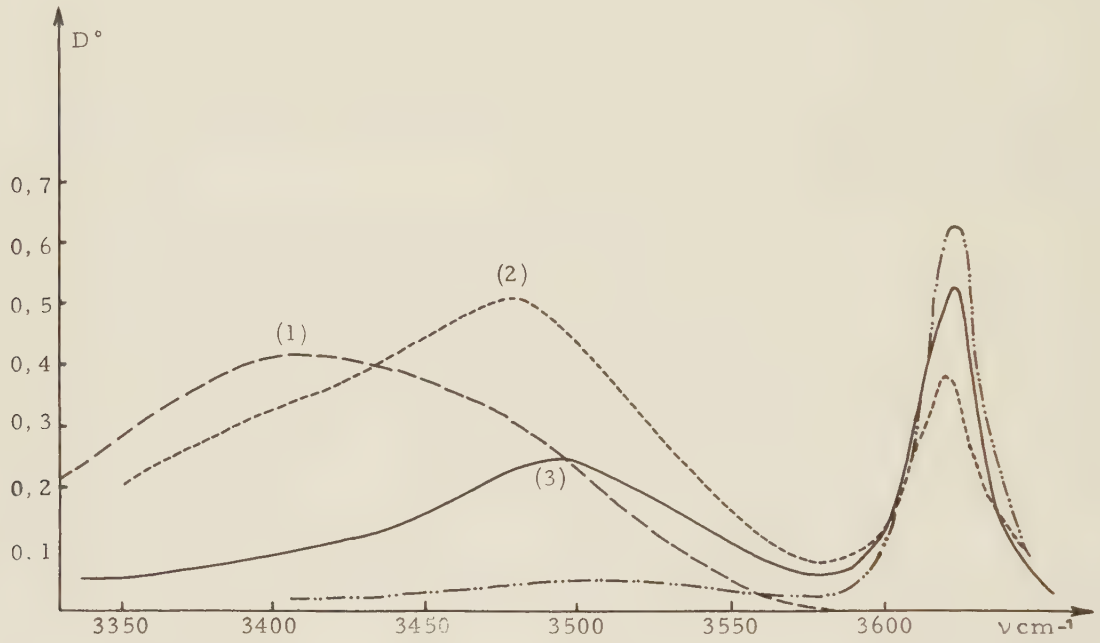
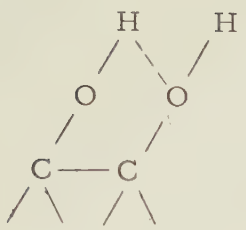


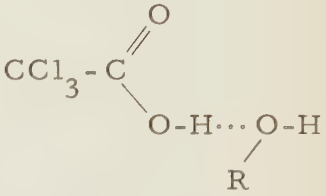
Fig. 6 - Spectre d'absorption de l'éthyl-3 pentanol-3 dissous dans le Fréon 112. (1) : état pur, film, (2) : $x^{\circ}_A = 0,096$, l = 0,0206 cm ; (3) : $x^{\circ}_A = 0,025$, l = 0,0975 cm ; (4) : $x^{\circ}_A = 0,0042$, l = 0,490 cm.

La bande fine appelée "bande libre" (à 3620 cm^{-1} sur la figure 6) est due à l'absorption des vibrateurs XH des monomolécules (type I). Cependant plusieurs auteurs ont été amenés à penser que les groupements XH en bout de chaîne des multimères ouverts, perturbés seulement sur l'atome X par la liaison intermoléculaire, absorbent à la même fréquence que les monomères (16, 24, 52, 58, 85...). Divers arguments confirment cette dernière attribution.



- Dans les solutions très diluées d'α-diols (composés qui, par suite de leur structure, existent principalement sous forme chélatée) la fréquence d'absorption ν(OH) des vibrateurs hydroxyles perturbés sur l'oxygène est très proche de celle du composé monohydroxylé de structure analogue (48).

- L'étude des mélanges d'acide trichloroacétique (90) et de plusieurs alcools parmi lesquels l'éthyl-3 pentanol-3 dissous dans le tétrachlorure de carbone (23), montre que la formation d'une liaison hydrogène forte, schématisée ci-contre, ne perturbe la fréquence ν(OH) de l'alcool que d'une vingtaine de cm^{-1}. On peut supposer que pour les liaisons hydrogène plus faibles, les perturbations sont négligeables.



- La fréquence d'absorption ν(OH) des phénols (voir tableau ci-dessous), est sensiblement la même quelle que soit leur acidité.

Phénols en solution dans le CCl_4	ν(OH) cm^{-1}	pKa
p. Crésol	3612	10, 17
Phénol	3609	9, 91
p. Chlorophénol	3608	9, 38

Tous ces résultats montrent que la perturbation de la répartition électronique au voisinage de l'atome d'oxygène modifie peu la fréquence ν(OH) du groupement hydroxyle de bout de chaîne.

Par ailleurs, l'allure et la position de la bande libre ont fait l'objet de nombreux travaux (3, 4, 29, 32, 65, 81. . .) ; l'asymétrie et le dédoublement de la bande des alcools primaires et secondaires ont été attribués à l'existence d'isomères de rotation (65).

II - APPLICATION DE LA LOI DE BEER-LAMBERT AU DOSAGE DES VIBRATEURS LIBRES

D'après l'attribution discutée ci-dessus, l'absorbance au maximum d'absorption de la bande libre est liée à l'absorption des monomères et des multimères en chaînes ouvertes ; la loi de Beer-Lambert doit s'écrire :

$$\frac{D}{l} = \varepsilon_1 \frac{n_1}{V} + \varepsilon^o \frac{\Sigma n_i^o}{V} \qquad \text{(II-1)}$$

Dans cette relation, l est la longueur de la cuve, D l'absorbance définie en fonction des transmissions T_o et T du solvant et de la solution $D = \log_{10} \frac{T_o}{T}$, V le volume de la solution et ε_1 et ε^o sont les coefficients d'extinction molaires relatifs aux vibrateurs fonctionnels des n_1 monomolécules et des Σn_i^o multimères ouverts. Par ailleurs, la molarité de la solution est :

$$c = \frac{n_1 + \Sigma i n_i^o + \Sigma i n_i^f}{V} = \frac{\Sigma i n_i}{V} \qquad \text{(II-2)}$$

où Σn_i^f est le nombre total de multimères fermés.
L'expression (II-1) peut s'écrire :

$$\frac{D}{\varepsilon_1 l c} = \frac{n_1}{\Sigma i n_i} + \frac{\varepsilon^o \Sigma n_i^o}{\varepsilon_1 \Sigma i n_i} \qquad \text{(II-3)}$$

Lorsque la solution est infimement diluée, il n'y a plus autoassociation :

$$\lim_{c \to 0} \left(\frac{n_1 + \Sigma n_i^o}{\Sigma i n_i}\right) \longrightarrow 1 \qquad \text{(II-4)}$$

A l'aide des expressions (II-1, 2, 4), on montre que le coefficient d'extinction molaire ε_1 peut être obtenu en extrapolant à molarité nulle la courbe expérimentale $D/lc = f(c)$:

$$\varepsilon_1 = \lim_{c \to 0} \left(\frac{D}{l c}\right) \qquad \text{(II-5)}$$

Le rapport $\varepsilon^o/\varepsilon_1$ des coefficients d'extinction molaire du vibrateur caractéristique du bout de chaîne des multimères et des monomères n'est pas connu ; nous le supposerons égal à l'unité :

$$\varepsilon_1 \equiv \varepsilon^o \equiv \varepsilon$$

Dans ces conditions, la mesure de l'absorbance au maximum de la bande libre d'une solution de molarité c permet le calcul de la fraction de monomolécules augmentée de la fraction de multimères en chaîne, c'est-à-dire de la fraction α des "vibrateurs libres" :

$$\alpha = \frac{n_1 + \Sigma n_i^o}{\Sigma i\, n_i} = \frac{D}{l\, \varepsilon\, c} \qquad \text{(II-6)}$$

Remarque : Validité de la loi de Beer-Lambert

L'application de la loi de Beer-Lambert nécessiterait, en principe, la mesure de l'absorbance de la bande d'absorption vraie et, donc, l'utilisation d'un spectromètre ayant un pouvoir de résolution infini.

A la suite des travaux de Ramsay (78), il est généralement admispour les liquides que les absorbances apparentes sont pratiquement égales aux absorbances vraies lorsque la largeur spectrale de fente du spectromètre n'excède pas le cinquième de la largeur à la demi-intensité de la bande d'absorption (2, 13, 78, 82, ...). Quand il n'en est pas ainsi, on a :

$$D_a = \varepsilon_a\, c\, .\, l$$

Dans cette expression, ε_a n'est pas une constante, il diminue lorsque l'absorbance de la bande augmente ; ses variations sont d'autant plus importantes que le spectromètre a un pouvoir de résolution moins bon (78), On peut se rendre compte de l'importance du phénomène en mesurant l'absorbance d'une solution à l'aide de cuves d'épaisseurs différentes : lorsque le pouvoir de résolution du spectromètre est insuffisant, le rapport D_a/l est plus faible avec la cuve de plus grande épaisseur, c'est-à-dire quand la bande d'absorption est la plus intense. Divers auteurs (63, 78) ont effectué des calculs théoriques et ont proposé des tables pour corriger les valeurs des absorbances apparentes. Au cours de notre travail, nous avons été conduits à proposer, en collaboration avec Oliver (66), une méthode expérimentale permettant d'apporter ces corrections.

CHAPITRE II

MESURE DES ABSORBANCES

1) Spectromètre

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 112 G, simple faisceau, double passage, équipé d'un réseau de 75 traits par mm, dont la largeur spectrale de fente, inférieure à 2 cm^{-1} dans la région de 3 μ, nous permet de considérer les absorbances observées comme proches des absorbances vraies. Le desséchage du chemin optique à l'intérieur de l'appareil a été obtenu par un balayage d'air séché au préalable par un sécheur Gohin-Poulenc ; grâce à ce procédé, l'absorbance des bandes d'absorption de la vapeur d'eau dans la région étudiée est de l'ordre de 0,03.

2)Enregistrement des spectres

Les absorbances ont été mesurées à l'aide de deux spectres. L'élongation T_o correspondant à l'intensité apparente des radiations incidentes a été lue sur le spectre du solvant pur ; l'élongation T, fonction de l'intensité apparente des radiations transmises, a été mesurée sur le spectre de la solution. Sur chacun de ces deux spectres, l'enregistrement d'un signal électrique constant appelé "test microvolt" et l'enregistrement de l'intensité apparente des radiations observées sans interposition de la cuve ("test source") permettent de vérifier la stabilité du spectromètre.

3) Cuve d'absorption

Les cuves d'absorption d'épaisseur fixe égale ou supérieure à 0,1 cm sont constituées d'un tube de laiton sur lequel sont fixées deux faces en fluorure de calcium. Les cuves d'épaisseur plus fines sont cons-

tituées de deux faces de fluorure de calcium séparées par un cache métallique (71). La circulation d'un liquide thermorégularisé à l'intérieur d'un tuyau soudé sur la cuve d'absorption permet de maintenir la solution à une température connue à 0,50° près.

L'épaisseur des cuves a été déterminée par l'obtention de franges d'interférence dans deux cas (l = 0,0086 cm ; l = 0,0206 cm). Les épaisseurs des autres cuves ont été obtenues par rapport aux deux premières. Pour cela des solutions de dioxanne ou de tétrachloro-1,2,4,5 benzène de concentrations différentes dans le tétrachlorure de carbone ont été étudiées. Nous avons comparé entre eux, pour chacune des cuves, les coefficients angulaires des droites représentant la variation de la densité optique en fonction de la concentration des bandes ν(CH) à 2850 cm^{-1} du dioxanne ou ν(CH) à 3090 cm^{-1} du tétrachloro-1,2,4,5 benzène. Nous avons ainsi pu déterminer l'épaisseur relative des cuvres avec une précision de l'ordre de 1%.

TROISIEME PARTIE

METHODE D'ETUDE DE LA STRUCTURE DES SOLUTIONS ASSOCIEES PAR COMPARAISON DES DONNEES OBTENUES PAR CRYOMETRIE ET SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

CHAPITRE I

DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES MULTIMERES

L'emploi des deux techniques expérimentales, spectrométrie infrarouge et cryométrie, aboutit, ainsi que nous l'avons montré, à l'obtention d'informations complémentaires sur la composition d'une solution associée : la fraction de vibrateurs libres α, la fraction de particules χ , et la fraction de monomères β :

$$\left.\begin{array}{l} \text{a) } \chi = \dfrac{n_1 + \Sigma\, n_i^o + \Sigma\, n_i^f}{\Sigma\, i\, n_i} \\ \text{b) } \beta = \dfrac{n_1}{\Sigma\, i\, n_i} \end{array}\right\} \quad \underline{\text{grandeurs déduites des mesures cryoscopiques}} \qquad \text{(III. 1)}$$

$$\text{c) } \alpha = \frac{n_1 + \Sigma\, n_i^o}{\Sigma\, i\, n_i} \qquad \underline{\text{grandeur déduite des mesures spectroscopiques}}$$

D'une façon générale, ces trois grandeurs doivent satisfaire la relation

$$\chi \geqslant \alpha \geqslant \beta \qquad \text{(III. 2)}$$

Trois cas sont possibles :

1) $\chi = \alpha$

compte tenu des expressions (III. 1-a) et (III. 1-c), cette égalité entraîne :

$$\Sigma\, n_i^f = 0$$

Les multimères présents dans la solution sont essentiellement ouverts.

2) $\alpha = \beta$

Cette égalité implique

$$\Sigma n_i^o = 0$$

Tous les multimères sont fermés.

3) $\chi > \alpha > \beta$

Les multimères fermés coexistent avec des multimères ouverts. Dans ce cas, la proportion ω de multimères fermés par rapport au nombre total de multimères est :

$$\omega = \frac{\Sigma n_i^f}{\Sigma n_i^o + \Sigma n_i^f} = \frac{\chi - \alpha}{\chi - \beta} \qquad \text{(III. 3)}$$

En résumé, la comparaison de χ , β et α permet de préciser, en dehors de toute hypothèse sur l'ordre et le mode d'association si les multimères formés par autoassociation sont en chaînes ouvertes ou en cycles ou si les deux structures coexistent dans la solution.

CHAPITRE II

RECHERCHE DU MODE D'ASSOCIATION DES MULTIMERES

Si l'analyse précédente nous fournit une information globale sur la structure des multimères dans la solution, elle ne renseigne ni sur l'ordre d'association des multimères dans la solution, ni sur la structure exacte d'un multimère d'ordre donné. Pour déceler l'ordre d'association d'un multimère et pour identifier sa structure, nous serons conduits à choisir un mode d'association. Nous pourrons calculer la fraction effective de chaque multimère présent dans la solution à partir des constantes d'équilibre régissant le mode d'association choisi. Néanmoins, il sera nécessaire de trouver un critère pour justifier le mode d'association ; ce problème est d'autant plus difficile à résoudre que les constantes d'équilibre caractérisant un mode d'association donnée, s'expriment différemment suivant le modèle de solution à partir duquel on analyse la solution associée.

Nous rappellerons tout d'abord les expressions des constantes d'équilibres lorsque l'on pose le modèle de la solution idéale associée (modèle S. I. A.) ou le modèle de la solution associée dans lequel on prend en considération les différences de tailles des multimères selon la théorie de Flory-Huggins (Modèle S. A. C. E.).

I - EXPRESSION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE POUR CHACUN DES MODELES DE SOLUTIONS ASSOCIEES

Considérons un équilibre quelconque :

$$A_{(i-1)} + A_1 \rightleftharpoons A_i$$

Les conditions d'équilibre imposent :

$$\mu_{(i-1)} + \mu_1 = \mu_i \qquad \text{(III. 4)}$$

I-1 - Modèle S. I. A.

D'après (I. 7), on déduit :

$$\text{Log} \frac{x_i}{x_{(i-1)} \cdot x_1} = \frac{-(g_i^{\ominus} - g_{(i-1)}^{\ominus} - g_1^{\ominus})}{RT}$$

Pour une température et une pression données, le membre de droite de la relation précédente est une constante ; nous avons :

$$(g_i^{\ominus} - g_{(i-1)}^{\ominus} - g_1^{\ominus}) = \Delta g_i^{\ominus} = \Delta H_i - T \Delta S_i$$

où ΔH_i et ΔS_i sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation d'une liaison hydrogène par addition d'un monomère sur un multimère d'ordre i en solution diluée. Le choix du modèle de la "solution idéale associée" implique qu'un équilibre thermodynamique soit caractérisé par une constante qui s'exprime en fonction des fractions molaires effectives des particules en équilibre, soit :

$$K_i = \frac{x_i}{x_{(i-1)} \cdot x_1} = \frac{n_i(\Sigma n_i + n_B)}{n_{(i-1)} \cdot n_1} \qquad \text{(III. 5)}$$

I-2 - Modèle S. A. C. E.

D'après (III. 4) et (I. 12) , on déduit :

$$\text{Log} \frac{in_i(\Sigma in_i + rn_B)}{(i-1)n_{(i-1)} \cdot n_1} = \left[-\left(\frac{g_i^{\ominus} - g_{(i-1)}^{\ominus} - g_1^{\ominus}}{RT}\right) + 1 \right] \qquad \text{(III. 6)}$$

Le choix du modèle S. A. C. E. , modèle qui tient compte de la différence de taille des multimères, implique que la constante d'équilibre s'exprime en fonction des fractions volumiques des particules en équilibre (8 , 10, 20..). En effet, d'après (III. 6)

$$k_i = \frac{in_i(\Sigma in_i + rn_B)}{(i-1)n_{(i-1)} \cdot n_1} = \frac{\Phi_i}{\Phi_{(i-1)} \cdot \Phi_1} \qquad \text{(III. 7)}$$

II - MODE D'ASSOCIATION SIMPLE

On désigne par mode d'association simple d'une solution celui où les monomères sont en équilibre avec des multimères ayant tous le

même ordre d'association i et pouvant présenter une structure ouverte ou fermée. Nous pouvons schématiser les équilibres de la façon suivante :

$$iA_1 \underset{}{\overset{K_i \text{ ou } k_i}{\rightleftharpoons}} A_i \qquad \begin{cases} iA_1 \overset{K_i^o \text{ ou } k_i^o}{\rightleftharpoons} A_i^o \\ A_i^o \overset{K_i^f \text{ ou } k_i^f}{\rightleftharpoons} A_i^f \end{cases} \qquad \text{(III. 8)}$$

(Les K majuscules désignent les constantes du modèle S. I. A. et les k minuscules, les constantes du modèle S. A. C. E.).

Ce mode d'association implique les relations particulières :

$$\begin{aligned} \Sigma i n_i &= n_1 + i n_i^o + i n_i^f \\ \chi \Sigma i n_i &= n_1 + n_1^o + n_i^f \\ \alpha \Sigma i n_i &= n_1 + n_i^o \\ \beta \Sigma i n_i &= n_1 \end{aligned} \qquad \text{(III. 9)}$$

on en déduit :

$$i\chi - 1 = (i-1)\beta \qquad \text{(III. 10)}$$

il est nécessaire que les grandeurs expérimentales χ et β vérifient cette relation pour que le mode d'association simple d'ordre i puisse être envisagé : ce critère est indépendant du modèle de solution.

Nous présenterons les expressions des constantes d'équilibres en fonction des grandeurs expérimentales dans les deux modèles de solutions associées.

I-1 - Modèle S. I. A.

La relation (III. 5) conduit à :

$$K_i = \frac{x_i}{x_1^i} = \frac{n_i \left(\Sigma n_i + n_B\right)}{n_1^i}$$

Or on démontre que

$$\Sigma n_i + n_B = \frac{\Sigma i n_i \left[1 - x_A^\circ (1 - \chi)\right]}{x_A^\circ} \qquad \text{(III. 11)}$$

De (III-8, 9), on déduit :

$$K_i = \frac{(1-\chi)}{(i\chi - 1)^i} \left[\frac{(i-1)\left[1 - x^\circ_A (1-\chi)\right]}{x^\circ_A} \right]^{i-1} = K_i^\circ (1 + K_i^f) \qquad \text{(III. 12)}$$

et

$$K_i^f = \frac{\chi - \alpha}{\alpha - \beta} \qquad \text{(III. 13)}$$

La connaissance des grandeurs α, β et χ permet ainsi, dans la mesure où il y a formation d'un seul type de multimère, de calculer les constantes K_i et K_i^f et les proportions des différentes particules dans la solution.

I-2 - Modèle S. A. C. E.

Les expressions (III-7, 8, 9) conduisent à :

$$k_i = \frac{i(1-\chi)}{(i\chi - 1)^i} \left[\frac{i-1}{\Phi^\circ_A} \right]^{i-1} = k_i^\circ (1 + k_i^f) \qquad \text{(III. 14)}$$

$$k_i^f = \frac{\chi - \alpha}{\alpha - \beta} \qquad \text{(III. 15)}$$

où Φ°_A est la fraction volumique du soluté, (I. 10 bis).

III - MODE D'ASSOCIATION MULTIPLE

Le deuxième mode d'association qui est généralement envisagé (17, 50, 59...), est celui d'une association multiple que l'on peut schématiser de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
2\,A_1 &\underset{\leftarrow}{\overset{K_2}{\rightarrow}} \text{ ou } k_2 \; A_2^o \\
A_2^o &\underset{\leftarrow}{\overset{K_2^f}{\rightarrow}} \text{ ou } k_2^f \; A_2^f \\
A_1 + A_2^o &\underset{\leftarrow}{\overset{K_3}{\rightarrow}} A_3^o \\
A_3^o &\underset{\leftarrow}{\overset{K_3^f}{\rightarrow}} \text{ ou } k_3^f \; A_3^f \\
A_1 + A_{(i-1)}^o &\underset{\leftarrow}{\overset{K_i}{\rightarrow}} \text{ ou } k_i \; A_i^o \\
A_i^o &\underset{\leftarrow}{\overset{K_i^f}{\rightarrow}} \text{ ou } k_i^f \; A_i^f
\end{aligned} \qquad \text{(III. 16)}$$

Dans la solution coexistent des multimères d'ordres d'association différents qui peuvent présenter une structure ouverte et fermée. A chaque équilibre est associé une constante d'équilibre.

Vinogradov (91) a proposé une méthode générale pour calculer les constantes des différents équilibres et pour distinguer la présence des multimères en chaînes ouvertes et en cycles à partir de la mesure de la fraction de vibrateurs libres α. Comme l'indique l'auteur, cette méthode n'est pratiquement pas applicable car elle exigerait une précision des mesures actuellement impossible à atteindre ; de plus, elle ne permet pas d'envisager le cas où le coefficient d'exitnction des monomères est différent de celui des bouts de chaînes des multimères.

En ce qui nous concerne, nous avons déjà une information sur la structure des multimères, il nous suffit de dénombrer les différents multimères. Comte tenu de l'imprécision de la détermination des paramètres α, β et χ, il ne nous est pas apparu justifié de présenter une méthode générale pour le calcul des différentes constantes. Nous simplifirons le mode d'association multiple afin qu'il soit caractérisé par un nombre minimal de constantes. Les simplifications sont liées à la structure des multimères ; nous envisagerons successivement le cas où tous les multimères sont en chaînes ouvertes et le cas où chaînes ouvertes et cycles coexistent. L'association multiple qui conduirait à des multimères uniquement en cycle est à écarter, ce modèle étant peu vraisemblable.

III-1 - Les multimères sont en chaînes ouvertes

Les multimères sont en chaînes ouvertes quand α est identique à χ ; on peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \Sigma i n_i &= n_1 + 2n_2^o + \ldots + i n_i^o \\ \chi \Sigma i n_i \equiv \alpha \Sigma i n_i &= n_1 + n_2 + \ldots n_i^o \\ \beta \Sigma i n_i &= n_1 \end{aligned} \qquad \text{(III. 17)}$$

L'approximation la plus simple, proposée notamment par Mecke (46, 59), consiste à poser que les constantes des différents équilibres sont égales, soit :

$$K_2 = K_3 = \ldots = K$$

Cela revient à admettre que l'enthalpie et l'entropie de formation d'une liaison hydrogène sont indépendantes de l'ordre d'association. En fait, la présence d'une bande d'absorption caractéristique du dimère dans le spectre infrarouge ainsi que des considérations théoriques (17, 83), conduisent à penser que les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de formation d'un dimère sont différentes de celles de la formation d'une liaison hydrogène dans un multimère d'ordre supérieur à deux. Il est préférable de traiter le mode d'association multiple en introduisant l'approximation de Coggeshall et Saier (17) ; on pose que l'association est définie par deux constantes, la constante K_2 relative à la dimérisation et une constante moyenne K, caractéristique des associations d'ordre supérieur à deux, soit :

$$K_2 \neq K_3 = K_4 = \ldots = K \qquad \text{(III-18)}$$

Nous présenterons tout d'abord des relations, assez semblables à celles établies par quelques auteurs (11, 19, ...) pour la détarmination des constantes K_2 et K dans le modèle de la solution idéale associée. Nous envisagerons ensuite le modèle S. A. C. E.

III-1-1 - Modèle S. I. A.

Les constantes K_2 et K s'expriment en fonction des fractions molaires effectives :

$$K_2 = \frac{x_2}{x_1^2} \qquad \text{(III. 19)}$$

et

$$K = \frac{x_3}{x_2 \cdot x_1} = \cdots = \frac{x_{(i+1)}}{x_i \cdot x_1} \qquad \text{(III. 20)}$$

En explicitant les fractions molaires effectives et en utilisant la relation (III. 11), on obtient :

$$K_2 = \frac{n_2}{n_1^2} \cdot \frac{\Sigma i n_i \left[1 - x_A^o (1-\chi)\right]}{x_A^o} \qquad \text{(III. 21)}$$

et

$$\frac{K . n_1 . x_A^o}{\Sigma i n_i \left[1 - x_A^o (1-\chi)\right]} = \frac{n_3}{n_2} = \frac{n_4}{n_3} = \cdots = \frac{n_{(i+1)}}{n_i} \qquad \text{(III. 22)}$$

Cette dernière relation peut s'écrire :

$$\frac{K.n_1.x_A^o}{\Sigma in_i\left[1-x_A^o(1-\chi)\right]} = \frac{n_3+n_4+\cdots n_{(i+1)}}{n_2+n_3+\cdots n_i} = \frac{2n_3+3n_4+\cdots+in_{(i+1)}}{2n_2+3n_3+\cdots+in_i} \qquad \text{(III. 23)}$$

En introduisant la relation (III. 17) et en admettant que n_i est négligeable davant Σin_i ou Σn_i, on a :

$$\frac{K.n_1.x_A^o}{\Sigma in_i\left[1-x_A^o(1-\chi)\right]} = 1 - \frac{n_2}{\chi\Sigma in_i - n_1} \qquad \text{(III. 24)}$$

$$\frac{K.n_1.x_A^o}{\Sigma in_i\left[1-x_A^o(1-\chi)\right]} = \frac{\Sigma in_i(1-\chi)-n_2}{\Sigma in_i - n_1} \qquad \text{(III. 25)}$$

à partir des deux dernières relations on tire :

$$n_2 = \frac{(\chi\Sigma in_i - n_1)^2}{\Sigma in_i(1-\chi)} \qquad \text{(III. 26)}$$

en portant cette valeur dans l'équation (III. 21), on obtient :

$$\frac{n_1}{\Sigma in_i} = \beta = \frac{\chi\sqrt{1-x_A^o(1-\chi)}}{\sqrt{(1-\chi)x_A^o K_2}+\sqrt{1-x_A^o(1-\chi)}} \qquad \text{(III. 27)}$$

Enfin, en combinant (III. 24, 26, 27), on aboutit à :

$$\frac{2\chi-1}{\sqrt{1-\chi}}\cdot\frac{x_A^o}{\left[1-x_A^o(1-\chi)\right]} = \frac{1}{\sqrt{K_2}} - \frac{K}{\sqrt{K_2}}\cdot\frac{\chi x_A^o}{\left[1-x_A^o(1-\chi)\right]} \qquad \text{(III. 28)}$$

Le premier membre, calculé à l'aide des valeurs de χ, varie linéairement en fonction du terme $\chi x_A^o/\left[1-x_A^o(1-\chi)\right]$. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite représentative de ces variations permettent de déterminer les constantes K_2 et K caractéristiques d'une association multiple en chaînes ouvertes, compte tenu de l'approximation de Goggeshall et Saier.

Lorsque les solutions sont très diluées, le terme $1-x_A^o(1-\chi)$ est voisin de l'unité et il suffit d'utiliser la relation :

$$\frac{(2\chi-1)}{\sqrt{1-\chi}}\,x_A^o = \frac{1}{\sqrt{K_2}} - \frac{K}{\sqrt{K_2}}\,x_A^o\,\chi \qquad \text{(III. 29)}$$

Cas particuliers

- Si le graphique représentatif de l'expression (III. 28) est une droite horizontale, cela implique que K = 0 et que l'autoassociation se limite à la formation de dimères. D'ailleurs, en donnant à K la valeur zéro dans l'expression (III. 28) on retrouve l'expression (III. 12) pour i = 2.

- Si le graphique est une droite dont l'inverse de l'ordonnée à l'origine est égal à la pente, on a $K_2 = K$. Dans ce cas l'approximation de Mecke est justifiée et l'expression (III. 28) devient :

$$K = \frac{1 - \chi}{\chi^2} \quad \frac{\left[1 - x_A^o (1 - \chi)\right]}{x_A^o} \qquad \text{(III. 30)}$$

Cette valeur de K portée dans (III. 27) permet d'obtenir :

$$\beta = \chi^2 \qquad \text{(III. 31)}$$

On en déduit l'expression de K en fonction de β :

$$K = \frac{1 - \sqrt{\beta}}{\beta} \quad \frac{\left[1 - x_A^o (1 - \sqrt{\beta})\right]}{x_A^o} \qquad \text{(III. 32)}$$

pour les solutions diluées, on retrouve la relation classique de Mecke :

$$K = \frac{1 - \sqrt{\beta}}{\beta\, x_A^o} \qquad \text{(III. 33)}$$

III-1-2 - Mode de S. A. C. E.

Les constantes s'expriment en fonction des fractions volumiques :

$$k_2 = \frac{\Phi_2}{\Phi_1^2} \qquad ; \qquad k = \frac{\Phi_i}{\Phi_1 \cdot \Phi_{(i-1)}}$$

Si l'on explicite les fractions volumiques, on a :

$$k_2 = \frac{2n_2}{n_1^2} \cdot \frac{\Sigma i n_i}{\Phi_A^o} \qquad \text{(III. 34)}$$

$$\frac{k \cdot n_1 \cdot \Phi_A^o}{\Sigma i n_i} = \frac{3 n_3}{2 n_2} = \frac{4 n_4}{3 n_3} = \cdots = \frac{(i+1)\, n_{(i+1)}}{i\, n_i} \qquad \text{(III. 35)}$$

Cette dernière relation peut s'écrire, compte tenu de (III. 18) :

$$\frac{k \cdot n_1 \cdot \Phi^o_A}{\Sigma i n_i} = \frac{3n_3 + 4n_4 + \cdots + (i+1)n_{(i+1)}}{2n_2 + 3n_3 + \cdots + n_i} = 1 - \frac{2n_2}{\Sigma i n_i - n_1} \qquad \text{(III. 36)}$$

En combinant (III. 34, 36), on obtient :

$$\frac{\beta^2 \Phi^o_A}{1-\beta} = \frac{1}{k_2} - \frac{k}{k_2} \beta \Phi^o_A \qquad \text{(III. 37)}$$

Le premier membre varie linéairement en fonction du terme $\beta \Phi^o_A$; on peut déduire les constantes k_2 et k du coefficient angulaire et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentative de ces variations.

Cas particuliers

- Lorsque le graphe représentatif de l'expression (III. 37) est une droite horizontale, on a $k = 0$; il y a formation de dimères seulement et l'on a :

$$k_2 = \frac{1-\beta}{\beta^2 \Phi^o_A} \qquad \text{(III. 38)}$$

à partir de (III. 10) on vérifie que cette dernière expression est identique à celle obtenue précédemment (III. 14) pour $i = 2$.

- Si le graphique est une droite de pente égale à l'unité, $k_2 = k$, l'approximation de Mecke est justifiée. L'équation (III. 37) s'écrit :

$$k = \frac{1-\beta}{\beta \Phi^o_A} = \frac{1-\beta}{\beta} \quad \frac{r + x^o(1-r)}{x^o_A} \qquad \text{(III. 39)}$$

par ailleurs, on démontre qu'il existe une relation simple entre χ et β

$$\chi = - \frac{\text{Log } \beta}{k \Phi^o_A} \qquad \text{(III. 40)}$$

III-2 - Multimères en chaînes ouvertes et en cycles coexistent

Les polymères en chaînes ouvertes et en cycles coexistent lorsque $\chi < \alpha < \beta$. Les équilibres schématisés par (III. 16) impliquent les relations suivantes :

$$\text{a)}\ \Sigma in_i = n_1 + \Sigma in_i^o + \Sigma in_i^f$$

$$\text{b)}\ \chi \Sigma in_i = n_1 + \Sigma n_i^o + \Sigma n_i^f \qquad \text{(III. 42)}$$

$$\text{c)}\ \alpha \Sigma in_i = n_1 + \Sigma n_i^o$$

$$\text{d)}\ \beta \Sigma in_i = n_1$$

on déduit :

$$\Sigma n_i^f = \Sigma in_i (\chi - \alpha)$$

Pour simplifier ce mode d'association multiple, nous considérerons, comme dans l'approximation de Mecke, que toutes les constantes de formation des multimères ouverts sont égales. Par ailleurs, nous envisagerons deux cas particuliers de cyclisation des multimères :

a) seul le multimère d'ordre i est susceptible de se fermer. Ce mode d'association a déjà été envisagé par Raczy (76, 77) ;

b) tous les multimères ouverts peuvent se fermer et nous poserons que toutes les constantes de cyclisation sont égales.

III-2-1 - Modèle S. I. A.

A partir des expressions (III. 42), un calcul semblable à celui développé au paragraphe (III. 1) aboutit à la valeur de la constante moyenne de formation des multimères ouverts, valeur indépendante des différents modes de cyclisation :

$$K^o = \frac{\alpha - \beta \left[1 - x_A^o (1 - \chi)\right]}{\alpha \beta x_A^o} \qquad \text{(III. 43)}$$

- lorsque seul le multimère de degré i est susceptible de se fermer, (mode envisagé par Raczy), la constante de cyclisation K_i^f est :

$$K_i^f = \frac{\chi - \alpha}{\beta} \left(\frac{\alpha}{\alpha - \beta}\right)^{i-1} \qquad \text{(III. 44)}$$

$$\beta = \frac{\alpha^2}{1 - i(\chi - \alpha)} \qquad \text{(III. 45)}$$

- si tous les multimères ouverts peuvent se fermer, la

constante moyenne de cyclisation est :

$$K^f = \frac{\chi - \alpha}{\alpha - \beta} \qquad \text{(III.46)}$$

III-2-2 - Modèle S.A.C.E.

- Lorsque seul le polymère d'ordre i est susceptible de présenter une structure fermée, la méthode de calcul décrite au paragraphe III-1-2 permet à partir des relations (III.42) de calculer la constante moyenne d'association des multimères ouverts :

$$k^o = \left[\frac{1 - \beta - i(\chi - \alpha)}{1 - i(\chi - \alpha)}\right] \frac{1}{\beta \Phi_A^o} \qquad \text{(III.47)}$$

ainsi que la constante de cyclisation du multimère i, soit :

$$k_i^f = \frac{i(\chi - \alpha)}{\beta} \left[\frac{1 - i(\chi - \alpha)}{1 - \beta - i(\chi - \alpha)}\right]^{i-1} \qquad \text{(III.48)}$$

- Lorsque tous les multimères peuvent présenter une structure fermée , la constante moyenne d'association est :

$$k^f = \frac{\Sigma n_i^f}{\Sigma n_i^o} = \frac{\Sigma i n_i^f}{\Sigma i n_i^o} = \frac{\chi - \alpha}{\alpha - \beta} \qquad \text{(III.49)}$$

par ailleurs, compte tenu de la relation précédente, l'expression (III.42.a) peut s'écrire :

$$\Sigma i n_i = n_1 + \Sigma i n_i^o (1 + k^f)$$

or

$$\Sigma i n_i^o = \frac{\Sigma i n_i \beta^2 k^o \Phi_A^o}{1 - k\beta \Phi_A^o}$$

soit

$$k^o = \frac{1 - \beta}{\beta \Phi_A^o (1 + \beta k^f)} \qquad \text{(III.50)}$$

IV - COMPARAISON DES DEUX MODELES DE SOLUTION

Le modèle S.A.C.E. dans lequel on tient compte à la fois du nombre effectif de particules associées et des différences de taille entre ces particules semble préférable à priori au modèle S.I.A. dans lequel on

néglige les différences de taille entre les particules. On peut alors admettre que la condition nécessaire pour choisir un mode d'association est que les valeurs des constantes d'équilibre exprimées en fonction des fractions volumiques soient indépendantes de la concentration de la solution. En opposition, si l'on exprime les constantes d'équilibre en fonction des fractions molaires, comme c'est généralement le cas, le fait d'observer des variations de ces valeurs n'est pas un critère suffisant pour rejeter un mode d'association. Pour préciser cette idée, nous comparerons les deux modèles de solutions en envisageant les modes d'association simples et multiples.

IV-1 - Mode d'association simple

Lorsque l'autoassociation se limite à un équilibre entre des monomères et des multimères d'ordre unique, i, la connaissance de la fraction de particules χ permet de déduire à partir de (III. 9) et (III. 10) le nombre de monomolécules et de polymères d'ordre i. De ce fait, à partir de (III. 12) et (III. 14), on peut calculer pour une valeur de x°_A des valeurs de K_i et de k_i à partir desquelles on déduit la même statistique d'association. La combinaison de ces deux expressions permet d'établir la relation entre K_i et k_i :

$$K_i = \frac{k_i}{i} \left[\frac{1 - x^\circ_A (1 - \chi)}{r + x^\circ_A (1 - r)} \right]^{(i-1)} \qquad \text{(III. 51)}$$

Si l'on admet que k_i est constant, K_i est fonction de la fraction molaire. A titre d'exemple, nous avons considéré un équilibre de dimérisation caractérisé arbitrairement par les valeurs $k_2 = 10$, $r = 1$. Nous avons calculé à partir de (III. 14) les valeurs de χ pour diverses fractions molaires et nous avons déduit de (III. 12) les valeurs de K_2. Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure (7). Comme on pouvait s'y attendre, les variations relatives de K_2 sont faibles pour les solutions diluées ($x^\circ_A < 0,1$). Cet exemple montre que lorsqu'on exprime les constantes en fonction des fractions molaires, il est souhaitable de s'assurer que les variations de K_2 ne puissent s'interpréter à l'aide de (III. 51) appliquée à $i = 2$. Cette conclusion pourrait être étendue à une valeur quelconque de i.

TABLEAU I - Comparaison des statistiques d'association obtenues à l'aide des deux modèles de solutions.

	S.A.C.E.		S.I.A. (même fraction de particules)		S.I.A. (même fraction de monomères)	
x°_A	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5
χ	0,549	0,240	0,549	0,240	0,577	0,301
β	0,333	0,091	0,302	0,058	0,333	0,091
$n_2 / \Sigma i n_i$	0,111	0,041	0,136	0,044	0,141	0,063
$n_3 / \Sigma i n_i$	0,049	0,025	0,061	0,033	0,059	0,044
$n_4 / \Sigma i n_i$	0,025	0,017	0,027	0,025	0,025	0,031
$n_5 / \Sigma i n_i$	0,013	0,012	0,012	0,019	0,011	0,021
$n_6 / \Sigma i n_i$	0,007	0,009	0,006	0,014	0,004	0,015
$n_7 / \Sigma i n_i$	0,004	0,007	0,002	0,011	0,002	0,010
$n_8 / \Sigma i n_i$	0,002	0,006	0,001	0,008	0,1	0,007

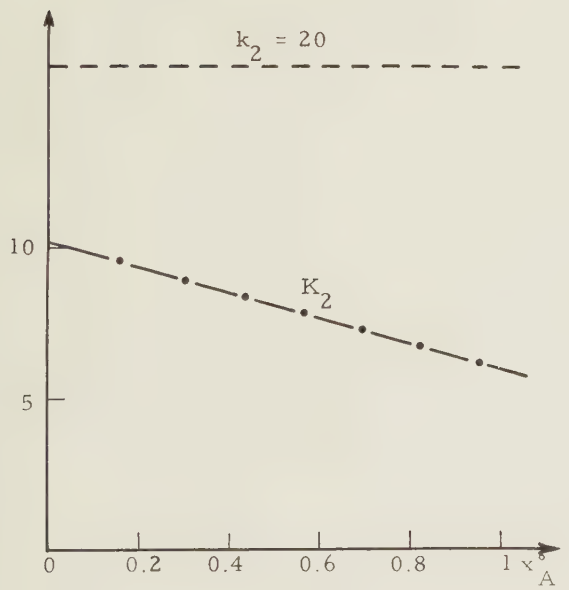


Fig.7 - Comparaison des deux modèles de solution dans le cas du mode d'association simple monomère-dimère ($k_2 = 20$, $r = 1$).

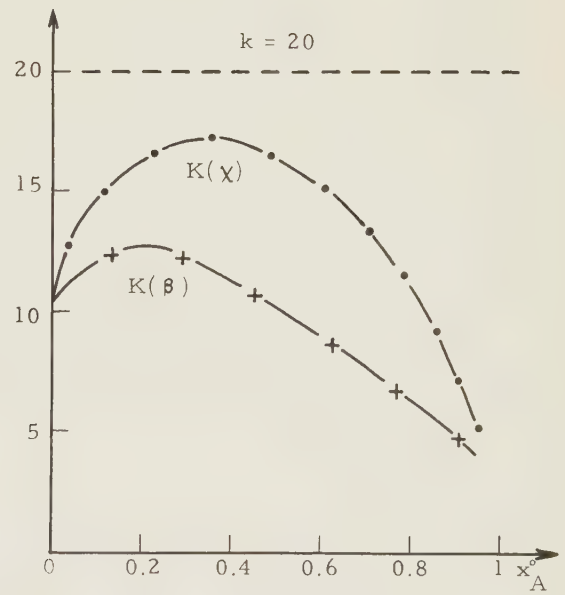


Fig. 8 - Comparaison des deux modèles de solution dans le cas du mode d'association multiple (hypothèse de Mecke).

IV-2 - Mode d'association multiple

Pour simplifier, nous comparerons les modèles S. I. A. et S. A. C. E. appliqués aux équilibres multiples en faisant les hypothèses que les multimères sont ouverts et que les constantes d'équilibre sont égales (hypothèse Mecke). De (III. 22) et (III. 35), on déduit :

$$\frac{n_{(i+1)}}{n_i} \quad (\text{modèle S. I. A.}) = \frac{K\beta\, x^\circ_A}{1 - x^\circ_A (1 - \sqrt{\beta})} \qquad \text{(III. 52)}$$

$$\frac{n_{(i+1)}}{n_i} \quad (\text{modèle S. A. C. E.}) = \frac{i}{i+1}\, k\beta\, \frac{x^\circ_A}{r + x^\circ_A (1 - r)} \qquad \text{(III. 53)}$$

Le terme $\frac{i}{i+1}$ intervient dans l'expression (III. 53). Il en découle que pour une valeur donnée de x°_A et de β , il n'existe pas, contrairement au cas précédent, des valeurs de K et de k à partir desquelles on déduirait la même statistique d'association, c'est-à-dire les mêmes valeurs pour n_1, n_2, ..., n_i : pour un mode d'association multiple, il n'y a pas correspondance entre les deux modèles de solutions. Pour une fraction molaire donnée, on peut cependant comparer les grandeurs k et K calculées soit à partir d'une même valeur de β , soit à partir d'une même valeur de χ. Nous avons illustré cette comparaison en portant sur le graphique (8) les variations $K = f(x^\circ_A)$ calculées à partir des valeurs de β (trait discontinu) et de χ (trait continu) ; les valeurs β et χ avaient été déduites d'un mode d'association multiple en chaînes ouvertes défini par k = 20 et r = 1 à l'aide des relations (III. 39, 40). De plus, dans le tableau (I), nous avons porté les différentes statistiques d'association pour $x^\circ_A = 0{,}15$ et $0{,}5$.

En conclusion les deux modèles d'association conduisent à des résultats peu différents à condition que les solutions ne soient que moyennement concentrées.

QUATRIEME PARTIE

APPLICATION DE LA METHODE D'ANALYSE A L'ETUDE DE QUELQUES SOLUTIONS ASSOCIEES : COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC CEUX OBTENUS PAR D'AUTRES AUTEURS

CHAPITRE I

PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - PRODUITS UTILISES

Nous présentons les résultats expérimentaux obtenus avec le pyrrole, l'éthyl-3 pentanol-3, le xylénol-2, 6 et le phénol en solution dans le fréon 112. Les solutés ont été choisis en fonction du nombre important de travaux dont ils ont fait l'objet particulièrement dans le cadre de la R.C.P. n°1. Le solvant fréon 112 (tétrachloro-1, 1, 2, 2 difluoro-1, 2 éthane) a été choisi en raison de son caractère inerte, de sa constante cryoscopique élevée, de son point de fusion proche de la température ambiante et de sa transparence dans la région des vibrations de valence des vibrateurs XH.

Le pyrrole provient de la maison Prolabo ; par suite de son altération rapide à l'air, à la lumière et au contact des métaux, nous l'avons distillé sous atmosphère d'azote avant chaque utilisation. L'éthyl-3 pentanol-3,fourni par la maison Eastman Kodak, a été redistillé et maintenu sec sur tamis moléculaire 4 Å. Le xylénol-2, 6 et le phénol proviennent des maisons Schchardt et Allied Chemical Corporation.

Le fréon 112 est un produit de la société Du Pont de Nemours. Nous présentons ci-dessous ses caractéristiques thermodynamiques.

(a) Le fréon 112 commercial contient de petites quantités, variables d'un échantillon à l'autre, des impuretés suivantes : $CCl_2=CCl_2$, $CHCl_2CClF_2$, $CHCl_2CCl_2F$ et CCl_2FCClF_2 qui tendent à abaisser le point de fusion, d'une part et d'autre part un petit pourcentage de l'isomère CCl_3CClF_2 qui forme une solution solide tendant à élever le point de fusion. C'est pourquoi

Principales caractéristiques thermodynamiques du tétrachloro-1,1,2,2 difluoro-1,2 éthane (fréon 112).	
Point de fusion (a) (nos mesures)	24,4 C
Point d'ébullition	92,8 C
Enthalpie molaire de fusion (b)	784 ± 4 cal. mol. $^{-1}$ degré $^{-1}$
Chaleurs spécifiques molaires (b) du liquide du solide	 45 cal. mol. $^{-1}$ degré $^{-1}$ 75 cal. mol. $^{-1}$ degré $^{-1}$
Constante cryoscopique (nos mesures) (voir appendice) (c)	198 K

le point de fusion du fréon 112 peut varier de 23 à 25° C suivant l'échantillon (*). Pour nos manipulations nous avons utilisé le même échantillon purifié par distillation à reflux à l'aide d'une colonne à bande tournante en présence d'anhydride phosphorique. Le point de fusion du produit ainsi obtenu est constant après trois distillations et très peu différent (0,01 C) du point de fusion du même échantillon purifié par fusion de zone.

(b) La chaleur de fusion ainsi que les chaleurs spécifiques du fréon 112 ont été mesurées sur notre demande par Monsieur Claire et Mademoiselle Boitard sous la direction de Monsieur le Professeur Marc Lafitte. Nous remercions vivement ces trois personnes.

(c) La constante cryoscopique que nous avons mesurée (voir appendice) est différente de la constante cryoscopique calculée à partir de la valeur de l'enthalpie de fusion soit $\lambda = 226$ K. Nous ne sommes pas en mesure d'interpréter cette différence mais nous devons toutefois noter à partir du tableau dressé par Doucet (25) pour une centaine de solvants que la constante calculée diffère généralement de la constante mesurée.

(*) Communication personnelle de Monsieur Finet (Maison du Pont de Nemours - Genève).

II - RESULTATS OBTENUS PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Sur les tableaux II et III correspondant aux divers composés, nous avons indiqué, pour chacune des fractions molaires x°_{A}, la molarité correspondante, c, l'épaisseur, l, de la cuve d'absorption et les valeurs du rapport D/l.

II.1 - Précision des mesures

Le calcul d'incertitude conduit à la relation :

$$\Delta D/D \leqslant \frac{1}{2,3} \frac{\Delta T_o}{T_o} Y \qquad \text{avec} \qquad Y = (1 + T_o/T) / \log T_o/T$$

Compte tenu du bruit de fond observé et de la reproductibilité de nos mesures, le rapport $\Delta T_o/T_o$ est constant et voisin de $3\ 10^{-3}$. L'incertitude relative est de l'ordre de 1% lorsque l'absorbance est comprise entre 0,2 et 0,8.

II.2 - Validité de la loi de Beer-Lambert

Les valeurs expérimentales des rapports D/l, obtenues à partir des absorbances mesurées avec des cuves d'épaisseurs différentes et contenant la même solution, sont égales, aux incertitudes expérimentales près. Par exemple, sur le tableau II, pour une solution de pyrrole de fraction molaire 0,01054, le rapport expérimental D/l est égal à 17,27 avec une cuve d'épaisseur de 0,0495 cm et à 17,17 avec une cuve d'épaisseur de 0,0206 cm. D'après la remarque faite précédemment (partie II, paragraphe II), il semble que le pouvoir de résolution du spectromètre que nous utilisons soit suffisant pour que les écarts à la loi de Beer-Lambert puissent être essentiellement attribués à l'autoassociation des composés.

III - RESULTATS OBTENUS PAR CRYOMETRIE

Nous avons consigné dans le tableau IV l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par cryométrie pour les composés étudiés. Nous avons indiqué pour chacune des fractions molaires x°_{A} les abaissements cryoscopiques θ_f mesurés par la méthode cinétique de cristallisation finissante.

Pour les solutions de pyrrole dans le fréon 112, nous avons porté, en outre, les valeurs des abaissements cryoscopiques déterminés à partir de la courbe de cristallisation commençante. Comme on pouvait s'y attendre

TABLEAU II - Résultats obtenus par spectroscopie infrarouge pour le pyrrole et l'éthyl-3 pentanol-3 dissous dans le fréon 112 à 23° C.

PYRROLE				ETHYL-3 PENTANOL-3			
$x^{\circ}_A \cdot 10^4$	$c \cdot 10^3$ mol. l^{-1}	l cm	D/l	$x^{\circ}_A \cdot 10^4$	$c \cdot 10^3$ mol. l^{-1}	l cm	D/l
0	0		0	0	0		0
18,5	14,9		3,23	10,1	8,1		0,35
25,0	20,1		4,34	19,1	15,4		0,67
31,8	25,6	0,0990	5,41	29,2	23,5	0,480	1,01
37,0	29,9		6,32	34,5	27,8		1,20
50,0	40,3		8,44	49,1	39,6		1,69
25,0	20,1		4,31	29,2	23,5		1,01
37,0	29,9		6,34	22,0	35,5		1,52
50,0	40,3	0,0495	8,44	51,7	41,7		1,78
59,6	48,2		10,03	59,5	48,0		2,02
63,8	51,6		10,71	69,5	56,0		2,34
89,4	72,4		14,80	74,0	59,6		2,49
105,4	85,4		17,27	91,8	73,9	0,1880	3,10
				100,3	80,8		3,36
59,6	48,2		10,03	104,7	84,3		3,51
89,4	72,4		14,84	111,5	90,0		3,70
105,4	85,4	0,0206	17,17	126,3	101,7		4,15
118,0	95,7		19,17				
139,0	112,8		22,33	104,7	84,3		3,52
178,7	145,3		27,89	138,3	111,4		4,58
208,0	169,3		31,91	182,6	147,0	0,0965	5,91
236,0	192,3		35,19	252,2	202,9		7,77
278,0	226,9		40,32				
				209,8	168,8		6,63
208,0	169,3		31,98	252,2	202,9		7,84
303,5	248,2		43,24	280,5	225,6		8,42
348,0	285,0	0,00860	48,25	300,8	241,8		8,93
406,5	333,7		54,42	351,5	282,4	0,0495	10,20
452,4	372,3		58,93	388,5	312,0		11,01
496,6	409,4		62,84	484,5	388,7		12,85
				388,5	312,0		11,02
				431,5	346,4	0,0206	11,99
				452,0	362,7		12,28

x°_A = fraction molaire du soluté dans le fréon 112.

c = molarité du soluté dans le fréon 112.

l = longueur de la cuve d'absorption.

D = absorbance mesurée au maximum de la bande ν(XH) libre [ν(NH) ≃ 3501 cm^{-1} pour le pyrrole ; ν(OH) ≃ 3625 cm^{-1} pour l'éthyl-3 pentanol-3].

TABLEAU III - Résultats obtenus par spectroscopie infrarouge pour le phénol et le xylénol-2,6 dissous dans le fréon 112 à 23°C.

PHENOL				XYLENOL-2,6			
$x^{\circ}_A \cdot 10^4$	c. 10^3 mol. l^{-1}	l cm	D/l	$x^{\circ}_A \cdot 10^4$	c . 10^3 mol. l^{-1}	l cm	D/l
0	0		0	0	0		0
3,7	3,03		0,56	14,7	1,18		1,97
5,7	4,6	0,475	0,85	19,3	1,55		2,59
7,6	6,1		1,14	21,2	1,71	0,0965	2,85
11,4	9,2		1,70	38,6	3,11		5,18
				56,0	4,52		7,41
7,6	6,1		1,14				
11,4	9,2	0,188	1,70	38,6	3,11		5,15
				56,0	4,52	0,0495	7,37
11,4	9,2		1,71	77,7	6,27		10,29
21,8	17,6		3,17	93,2	7,60		12,22
30,0	24,2	0,0965	4,25	110,8	8,94		14,14
39,2	31,6		5,49				
53,4	43,1		7,25	110,8	8;94		14,32
				178,1	14,37		22,33
39,2	31,6		5,46	228,7	18,47	0,0206	27,67
53,4	43,1		7,27	256,4	20,69		30,83
58,0	46,8	0,0495	7,78	296,8	23,97		34,95
99,1	80,2		12,12				
101,3	82,0		12,32	256,4	20,69		30,81
148,9	120,7		16,01	296,8	23,97		34,88
				332,2	26,83		38,37
99,1	80,2		12,14	372,0	30,07		41,86
101,3	82,0		12,52	425,5	34,40	0,0086	47,02
148,9	120,7		16,20	478,2	38,66		51,15
202,2	164,2		19,66	502,9	40,69		53,47
210,0	170,5	0,0206	20,15	585,5	47,37		59,87
233,4	189,7		21,36	604,2	48,88		61,05
239,8	194,9		21,60	677,5	54,81		66,26
249,2	202,6		22,08	802,0	64,94		74,42
316,6	257,9		24,50				
325,0	264,8		24,76				
348,9	284,5		25,49				
392,5	320,5		26,70				
443,1	362,3		27,68				
463,6	379,3		28,41				
475,8	389,4		28,62				
517,4	424,0		29,13				
570,7	468,4		30,35				
664,8	547,2		31,52				
691,5	569,6		31,78				

x°_A = fraction molaire du soluté dans le fréon 112.

c = molarité du soluté dans le fréon 112.

l = longueur de la cuve d'absorption.

D = absorbance mesurée au maximum de la bande ν(XH) libre $\left[\nu(OH) \simeq 3615\ cm^{-1}\right.$ pour le phénol et $3626\ cm^{-1}$ pour le xylénol-2,6$\left.\right]$.

TABLEAU IV - Etude cryométrique du pyrrole, de l'éthyl-3 pentanol-3, du phénol et du xylénol-2, 6 dissous dans le fréon 112.

Pyrrole			Ethyl-3 pentanol-3		Phénol		Xylénol-2, 6	
$x^\circ_A \cdot 10^4$	θ_c	θ_f	$x^\circ_A \cdot 10^4$	θ_f	$x^\circ_A \cdot 10^4$	θ_f	$x^\circ_A \cdot 10^4$	θ_f
0	0	0	0	0	0	0	0	0
26,4	0,430	0,430	16,8	0,26	13,2	0,198	20,8	0,396
27,4	0,439	0,439	28,2	0,45	26,7	0,379	38,0	0,718
44,1	0,705	0,699	50,6	0,80	33,2	0,462	81,5	1,516
51,1	0,820	0,816	53,7	0,83	51,2	0,698	139,5	2,560
78,6	1,246	1,228	71,2	1,10	74,9	0,980	209,3	3,752
85,8	1,354	"	112,4	1,72	121,5	1,493	287,3	5,031
111,0	1,747	1,726	151,5	2,28	197,2	2,135	344,2	5,915
112,4	1,750	"	177,7	2,68	203,3	2,173	394,0	6,686
150,5	2,302	"	184,7	2,76	259,1	2,572	458,6	7,588
165,5	2,510	2,495	211,6	3,12	333,2	3,009	538,8	8,722
191,3	2,868	"	276,4	3,98	403,2	3,371	601,8	9,561
208,6	3,115	3,091	335,7	4,74	454,3	3,630		
211,2	3,132	"	354,2	4,97	509,4	3,894		
232,0	3,408	"	408,1	5,60	537,9	4,027		
256,0	3,711	3,686			606,8	4,316		
261,0	3,762	3,739						
335,0	4,662	4,646						
378,0	5,198	5,151						
428,5	5,734	5,675						
501,5	6,508	6,450						

x°_A = fraction molaire du soluté

θ_c = abaissement cryoscopique mesuré par cristallisation commençante

θ_f = abaissement cryoscopique mesuré par fusion finissante.

d'après l'étude de la méthode cinétique développée dans la première partie, l'abaissement cryoscopique mesuré par la méthode de fusion finissante est dans tous les cas plus faible que celui déterminé à partir de la cristallisation commençante ; l'écart est inférieur à 1%. Ce phénomène, déjà constaté par d'autres auteurs (25, 86), démontre que l'incertitude sur les valeurs de l'abaissement cryoscopique dépend non seulement de l'appareil de mesure des températures, mais aussi de la technique expérimentale utilisée.

La température de l'équilibre liquide-solide est comprise entre les deux valeurs θ_f et θ_c. Nous avons donc une possibilité de chiffrer l'incertitude sur la détermination de l'abaissement cryoscopique.

IV - PARAMETRAGE DES COURBES EXPERIMENTALES

Notre méthode d'étude des solutions associées implique la connaissance des paramètres χ, α et β correspondant à une solution de fraction molaire x°_A. Pour le calcul de ces paramètres, il est commode de représenter les variations des grandeurs D/l et θ en fonction de la molarité c et de la fraction molaire x°_A, à l'aide de polynomes de la forme :

$$D/l = a_1 c + a_2 c^2 + \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (IV.1)$$

$$\theta = b_1 x^\circ_A + b_2 x^{\circ 2}_A + \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (IV.2)$$

Les coefficients caractéristiques de ces polynomes sont déterminés à l'aide d'un calculateur électronique utilisant un programme établi à partir d'une méthode d'ajustement par moindres carrés. Les polynomes obtenus sont mentionnés dans le tableau V. En outre, sur ce même tableau, nous avons indiqué les valeurs des coefficients molaires d'extinction ε et des coefficients de partage ρ des divers composés : d'après les relations (I.22) et (IV.1) d'une part et (IV.2) et (II.5) d'autre part, ces coefficients sont donnés par :

$$a_1 \equiv \varepsilon \qquad \text{et} \qquad b_1 \equiv \lambda (1 - \rho).$$

TABLEAU V - Polynomes représentatifs des variations des grandeurs expérimentales $D/l = f(x^\circ_A)$ et $\chi = f(x^\circ_A)$ pour les solutés étudiés dissous dans le fréon 112.

PYRROLE	$\theta_c = 166\, x^\circ_A - 942\, x^{\circ 2}_A + 4541{,}5\, x^{\circ 3}_A$ $\theta_f = 164\, x^\circ_A - 853\, x^{\circ 2}_A + 2885\, x^{\circ 3}_A$ $D/l = 218{,}9\, c - 204{,}5 c^2 + 110{,}3\, c^3$	$\rho_c \simeq 0{,}16$ $\rho_f \simeq 0{,}17$ $\varepsilon \simeq 219$
ETHYL-3 PENTANOL-3	$\theta_f = 159{,}2 x^\circ_A - 536\, x^{\circ 2}_A$ $D/l = 43{,}87\, c - 27{,}5\, c^2$	$\rho \simeq 0{,}20$ $\varepsilon \simeq 44$
PHENOL	$\theta_f = 147{,}2\, x^\circ_A - 2347{,}5\, x^{\circ 2}_A + 16145\, x^{\circ 3}_A - 163595\, x^{\circ 4}_A - 2187725\, x^{\circ 5}_A$ $D/l = 190{,}7\, c - 558{,}1\, c^2 + 862{,}3\, c^3 - 523{,}7\, c^4$	$\rho \simeq 0{,}26$ $\varepsilon \simeq 191$
XYLENOL-2,6	$\theta_f = 192\, x^\circ_A - 634{,}8\, x^{\circ 2}_A + 1370{,}7\, x^{\circ 3}_A$ $D/l = 169{,}5\, c - 110\, c^2 + 39{,}2\, c^3$	$\rho \simeq 0{,}03$ $\varepsilon \simeq 169{,}5$

ρ = coefficient de partage du soluté entre la phase solide et la phase liquide

ε ($l.\,cm^{-1}\,mol^{-1}$) = coefficient d'extinction molaire relatif au vibrateur X-H "libre".

CHAPITRE II

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DETERMINATION DES MODES D'ASSOCIATION

I - CALCUL DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE L'AUTOASSOCIATION

Les paramètres caractéristiques de l'autoassociation χ et β sont calculés à l'aide de la méthode développée dans la première partie. Les polynomes $\chi = f(x)$ et $\beta = f(x)$ sont indiqués dans le tableau VI. Dans le cas particulier du pyrrole, nous avons effectué les calculs à partir des abaissements cryoscopiques θ_c et θ_f. Bien que les coefficients des polynomes χ_c et χ_f ne soient pas identiques, l'écart entre les valeurs numériques de ces deux paramètres, pour une fraction molaire donnée, est inférieur à 1% ; il en est de même pour β_c et β_f. Compte tenu de l'interprétation des écarts entre les valeurs θ_c et θ_f (partie I), nous pouvons estimer que les valeurs des paramètres χ et β, obtenues à partir de θ_f, sont sous-estimées au plus de 1%.

Les valeurs de la fraction α de vibrateurs libres en fonction de la molarité(c)sont déduites des polynomes $D/1 = f(c)$, en tenant compte de l'expression (II. 6). A partir de la relation entre molarité et fraction molaire (appendice II), nous avons obtenu des polynomes $\alpha = f(x)$ qui sont indiqués dans le tableau VI.

II - STRUCTURE DES MULTIMERES

Nous avons consigné dans le tableau VII quelques valeurs, pour chacun des solutés, des grandeurs χ , α et β, ainsi que la proportion ω de multimères fermés par rapport à l'ensemble des multimères. Nous avons,

TABLEAU VI - Polynomes représentatifs des variations des paramètres structuraux χ, α et β en fonction de la fraction molaire (*).

PYRROLE	$\chi_c = 1 - 7,078\ x^\circ_A + 44,3734\ x^{\circ 2}_A - 108,9415\ x^{\circ 3}_A$
	$\beta_c = 1 - 14,075\ x^\circ_A + 140,6423\ x^{\circ 2}_A - 673,7261\ x^{\circ 3}_A$
	$\chi = 1 - 6,667\ x^\circ_A + 34,477\ x^{\circ 2}_A - 96,2756\ x^{\circ 3}_A$
	$\beta = 1 - 13,269\ x^\circ_A + 121,04\ x^{\circ 2}_A - 560,3935\ x^{\circ 3}_A$
	$\alpha = 1 - 7,5803\ x^\circ_A + 30,7913\ x^{\circ 2}_A$
ETHYL-3 PENTANOL-3	$\chi = 1 - 4,477\ x^\circ_A + 5,694\ x^{\circ 2}_A$
	$\beta = 1 - 8,696\ x^\circ_A + 34,508\ x^{\circ 2}_A$
	$\alpha = 1 - 5,081\ x^\circ_A$
PHENOL	$\chi = 1 - 22,39\ x^\circ_A + 314,09\ x^{\circ 2}_A - 1768,6\ x^{\circ 3}_A$
	$\beta = 1 - 48,03\ x^\circ_A + 1594\ x^{\circ 2}_A - 34265\ x^{\circ 3}_A + 411681\ x^{\circ 4}_A - 2046000\ x^{\circ 5}_A$
	$\alpha = 1 - 23,69\ x^\circ_A + 294,5\ x^{\circ 2}_A - 1442\ x^{\circ 3}_A$
XYLENOL-2,6	$\chi = 1 - 3,286\ x^\circ_A + 5,360\ x^{\circ 2}_A$
	$\beta = 1 - 6,567\ x^\circ_A + 22,245\ x^{\circ 2}_A$
	$\alpha = 1 - 5,2421\ x^\circ_A + 14,9546\ x^{\circ 2}_A$

(*) Les valeurs des paramètres structuraux calculés à l'aide de ces polynomes sont valables uniquement pour $x^\circ_A < 0,08$.

χ_c et χ sont respectivement les fractions de particules déduites des mesures de l'abaissement cryoscopique effectuées par cristallisation commençante et fusion finissante.

en outre, tracé sur la figure 9 les variations de χ , α et β en fonction de la fraction molaire.

Quel que soit le composé, on a l'inégalité :

$$\chi > \alpha > \beta$$

L'autoassociation du pyrrole, de l'éthyl-3 pentanol-3, du phénol et du xylénol-2, 6 dissous dans le fréon 112 conduit à la formation de multimères ouverts enéquilibre avec des multimères fermés. Dans les solutions de xylénol-2, 6,il y a davantage de multimères fermés que de multimères ouverts ; pour les trois autres composés,

TABLEAU VII - Valeurs des grandeurs caractéristiques de l'autoassociation pour le pyrrole, l'éthyl-3 pentanol-3, le phénol et le xylénol-2, 6 dissous dans le fréon 112.

	$x^\circ_A \cdot 10^4$	100	300	500
PYRROLE	χ	0,933	0,824	0,743
	α	0,927	0,800	0,698
	β	0,871	0,685	0,562
	ω	0,10	0,17	0,25
ETHYL-3 PENTANOL-3	χ	0,955	0,870	0,790
	α	0,949	0,848	0,746
	β	0,914	0,768	0,649
	ω	0,15	0,20	0,30
PHENOL	χ	0,799	0,558	0,438
	α	0,791	0,515	0,371
	β	0,644	0,348	0,230
	ω	0,05	0,20	0,32
XYLENOL-2,6	χ	0,968	0,906	0,849
	α	0,949	0,856	0,775
	β	0,935	0,821	0,726
	ω	0,58	0,60	0,60

χ = fraction de particules = $n_i / \Sigma\, i\, n_i$

α = fraction de vibrateurs libres = $\Sigma\, n_i^\circ / \Sigma\, i\, n_i$

β = fraction de monomères = $n_1 / \Sigma\, i\, n_i$

ω = proportion de multimères fermés = $\Sigma\, n_i^f / \Sigma\, n_i^\circ + \Sigma\, n_i^f$

la proportion de multimères fermés est plus faible. Compte tenu des incertitudes sur les paramètres χ, α et β, les valeurs de ω, calculées pour les faibles fractions molaires, sont peu précises : les variations de la proportion de multimères fermés observées en fonction de x°_A ne sont donc pas significatives.

III - RECHERCHE DU MODE D'ASSOCIATION

III-1 - Mode d'association simple

S'il y a association simple, la constante de formation du multimère d'ordre i est donnée par l'expression (III. 12) dans le modèle S. I. A.

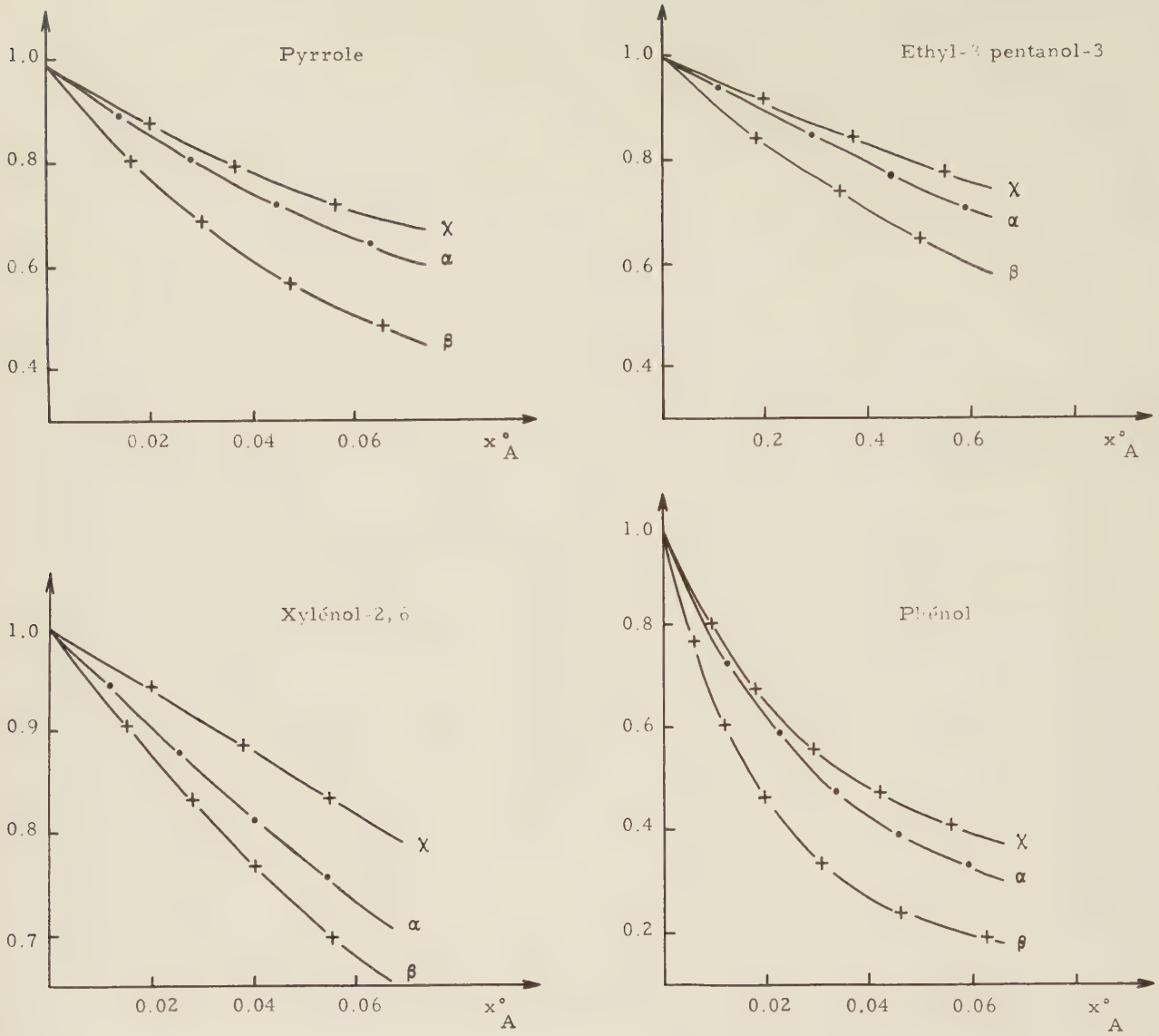


Fig. 9 - Structure des multimères : évaluation de la fraction de multimères fermés.

et par l'expression (III. 14) dans le modèle S. A. C. E. Nous avons calculé les valeurs de ces expressions en envisageant soit l'équilibre monomère-dimère, soit l'équilibre monomère-trimère. Les résultats correspondant à quelques fractions molaires sont mentionnés dans le tableau VIII.

Les valeurs numériques K_2 et K_3 (modèle S. I. A.) et k_2 et k_3 (modèle S. A. C. E.) varient d'une façon systématique en fonction de la fraction molaire du soluté ; cette variation ne peut pas être attribuée à l'incertitude sur la détermination de la fraction de particule χ. Dans les solutions

TABLEAU VIII - Recherche du mode d'association : mode d'association simple (monomères-dimères et monomères-trimères).

	S.I.A.				S.A.C.E.			
	$x^\circ_A . 10^4$	100	300	500	$x^\circ_A . 10^{-4}$	100	300	500
PYRROLE	K_2	8,9	13,9	21,5	k_2	31	48	74
	K_3	460	242	216	k_3	4190	2194	1948
ETHYL-3 PENTANOL-3	K_2	5,4	7,9	12,4	k_2	9,7	14,1	22,4
	K_3	277	137	128	k_3	661	331	314
PHENOL	K_2	56	109	(*)	k_2	158	3048	(*)
	K_3	2950	6330	27800	k_3	17450	37300	166000
XYLENOL-2,6	K_2	3,6	4,7	6,6	k_2	7,7	10	14
	K_3	185	82	69	k_3	614	271	231

(*) Les valeurs de χ sont inférieures à 0,05, le modèle monomère-dimère ne peut être envisagé.

étudiées, il n'y a donc pas formation d'une seule espèce de multimères :

Pour les quatre composés étudiés, l'autoassociation conduit à la présence simultanée de multimères ouverts et fermés d'ordre différent.

III-2 - Mode d'association multiple

Nous avons appliqué le mode d'association multiple décrit dans le chapitre III-2 de la IIIe partie. Le tableau IX groupe, pour diverses fractions molaires, les valeurs des expressions (III. 43, 44, 46) et (III. 47, 48, 49, 50) calculées pour les modèles S.I.A. et S.A.C.E.

Les valeurs K° et k° sont constantes quelles que soient les fractions molaires envisagées : l'approximation de Mecke, qui consiste à admettre que l'enthalpie et l'entropie de formation des liaisons hydrogène sont indépendantes de l'ordre d'association, rend compte, de façon satisfaisante, de l'association en chaînes ouvertes.

TABLEAU IX - Recherche du mode d'association : association multiple.

	S.I.A.				S.A.C.E.			
	x°_A	100	300	500	x°_A	100	300	500
PYRROLE	K°	6,9	6,9	6,9	$k^\circ_{(2)}$	23,9	23,6	23,3
	K^f_2	0,1	0,25	0,4	k^f_2	0,1	0,25	0,4
	K^f_3	1,7	1,7	2,1	k°	23,8	23,3	22,6
	K^f	0,1	0,2	0,3	k^f	0,1	0,2	0,3
ETHYL-3 PENTANOL-3	K°	4,1	4,1	4,1	$k^\circ_{(2)}$	7,4	7,6	7,9
	K^f_2	0,17	0,31	0,53	k^f_2	0,17	0,30	0,47
	K^f_3	4,5	3,3	4,1	k°	7,3	7,4	7,4
	K^f	0,17	0,28	0,46	k^f	0,17	0,28	0,46
PHENOL	K°	30	31	32	$k^\circ_{(2)}$	75,4	82,5	88
	K^f_2	0,06	0,38	0,77	k^f_2	0,06	0,4	0,8
	K^f_3	0,3	1,2	2	k°	75,6	79,8	83
	K^f	0,05	0,26	0,47	k^f	0,05	0,26	0,47
XYLENOL-2,6	K°	1,6	1,6	1,7	$k^\circ_{(2)}$	3,4	3,7	4,3
	K^f_2	1,3	1,5	1,6	k^f	1,3	1,4	1,4
	K^f_3	88	37	25	k°	3,3	3,4	3,7
	K^f	1,3	1,5	1,5	k^f	1,3	1,5	1,5

Les K majuscules désignent les constantes d'équilibre dans le modèle S.I.A. et les k minuscules les constantes dans le modèle S.A.C.E.

K° : constante moyenne d'association multiple des multimères ouverts calculée à partir de (III. 43).

k° : constante moyenne d'association multiple des multimères ouverts lorsque l'on pose que tous les multimères ouverts peuvent se fermer. Valeur calculée à partir de (III. 50).

$k^\circ_{(2)}$: constante moyenne d'association multiple des multimères ouverts lorsque l'on pose que seul le dimère peut présenter une structure fermée. Valeur calculée à partir de (III. 47).

K^f_2 ou k^f_2 et K^f_3 : constantes d'équilibres dimères ouverts-dimères fermés et trimères ouverts-trimères fermés. Valeurs calculées à partir de (III. 45) et (III. 48).

K^f et k^f : constante moyenne d'association des multimères fermés. Valeur calculée à partir de (III. 46).

Les valeurs K_2^f, K_3^f et K^f, caractéristiques de la cyclisation des multimères du pyrrole, de l'éthyl-3 pentanol-3 et du phénol, varient systématiquement en fonction de la fraction molaire (à l'exception des constantes K_3^f calculées pour le pyrrole et l'éthyl-3 pentanol-3). En fait la proportion ω des multimères fermés pour ces trois composés est faible (tableau VII) ; dans ces conditions l'incertitude sur les valeurs des constantes d'équilibre est très importante et les variations de ces valeurs ne sont pas significatives. Nous ne sommes donc pas en mesure de distinguer avec précision le multimère qui a la plus grande tendance à se cycliser. En opposition, la proportion de multimères fermés est importante dans le cas du xylénol-2,6. Les variations de K_3^f nous semblent significatives ; on doit donc rejeter l'hypothèse de la cyclisation du trimère seulement. De plus, comme l'indiquent les faibles valeurs des constantes d'équilibre, la proportion de multimères ouverts d'ordre d'association supérieur à deux est très faible ; on peut conclure que les multimères fermés du xylénol sont essentiellement des dimères.

CHAPITRE III

COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC CEUX OBTENUS PAR D'AUTRES AUTEURS

Nous présenterons et analyserons les études effectuées par d'autres auteurs à l'aide de techniques physicochimiques diverses. Nous comparerons ces études avec la nôtre et nous tenterons de dégager le modèle d'association, le plus simple, compatible avec l'ensemble des résultats.

III - 1 - AUTOASSOCIATION DU XYLENOL-2,6 DANS DES SOLVANTS "INERTES"

L'autoassociation du xylénol-2,6 en solution dans le tétrachlorure de carbone à 20°C a été étudiée par Bono (9) par mesure de pression de vapeur et par spectroscopie infrarouge dans la région du premier harmonique $2\nu(OH)$.

Il y a désaccord entre les mesures spectroscopiques de cet auteur et les nôtres. D'une part, les valeurs de la fraction, α, des vibrateurs libres calculées par Bono ne sont pas égales à celles que nous déduisons de nos mesures infrarouge, par exemple :

pour $x^{\circ}_{A} = 0,042$

α (mesure de Bono) = 0,91

α (notre travail) = 0,81

(Avant de chercher à interpréter ces différences, il nous semblerait nécessaire d'effectuer de nouvelles mesures spectroscopiques dans la région du premier harmonique). D'autre part, cet auteur suppose que la bande $2\nu(OH)$ résulte de l'absorption des monomères ; comme nous l'avons montré dans la IIe partie, plusieurs arguments infirment cette hypothèse.

Par contre, la fraction de monomolécules calculée par Bono à partir des mesures de pression de vapeur est en accord avec les valeurs que nous déduisons des mesures de l'abaissement cryoscopique ; par exemple :

pour $x^\circ_A = 0,04$ β (mesures de Bono) = 0,76

β (notre travail) = 0,77

de ce fait, le modèle que nous proposons est compatible avec les valeurs thermodynamiques obtenues par Bono.

III - 2 - AUTOASSOCIATION DU PHENOL DANS LES SOLVANTS "INERTES"

De nombreux auteurs ont étudié le phénol à l'aide de techniques différentes (9, 17, 19, 69, 55, 56, 76, 84, ...). Nous avons résumé les principaux résultats dans le tableau X.

TABLEAU X - Comparaïson des résultats obtenus avec le phénol dissous dans des solvants inertes.

Auteurs Techniques	x°_A	Solvant Température	Mode d'association	Constantes
BONO (9) I. R.	$0,02 \leqslant x^\circ_A \leqslant 0,1$	CCl_4 20° C	Associations multiples (deux constantes)	$K_2 = 15$ $K = 29$
COGGESHALL et SAIER (17) I. R.	$0,005 \leqslant x^\circ_A \leqslant 0,1$	CCl_4 20° C	Associations multiples (deux constantes)	$K_2 = 14$ $K = 30$
DELVALLE (19) Pression de vapeur	$0,02 \leqslant x^\circ_A \leqslant 0,4$	CCl_4 25° C	Associations multiples en chaînes (approximation de Mecke)	$K = 31,5$
MARTIN (56) R. M. N.	$0,02 \leqslant x^\circ_A \leqslant 1$	CCl_4 25° C	Associations multiples en chaînes (approximation de Mecke)	$K = 35$
RACZY (76, 77) Permittivité statique et Spectroscopie hertzienne	$0,002 \leqslant x^\circ_A \leqslant 0,1$	CCl_4 25° C	Multimères ouverts d'ordre quelconque (approximation de Mecke) en équilibre avec des trimères fermés	$K^\circ = 15$ $K_3^f = 1,5$
SAUNDERS et HYNE (84) R. M. N.	$0,001 \leqslant x^\circ_A \leqslant 0,1$	CCl_4 21° C	Equilibres entre des monomères et des trimères (probablement cycliques)	$K_3 \simeq 510$
DOS SANTOS (ce travail) I. R. et Cryométrie	$0,002 \leqslant x^\circ_A \leqslant 0,08$	Fréon 112 22° C	Multimères ouverts d'ordre quelconque (approximation de Mecke) en équilibre avec des multimères fermés dont on ne peut pas préciser l'ordre (si l'on admet des trimères $K_3^f \simeq 1,5$)	$K^\circ = 31$

En ce qui concerne les études effectuées par spectroscopie infrarouge, nous avons observé que nos données expérimentales sont en accord à 3% près avec celles de Bono (9) et de Coggeshall et Saier (17). Les divergences entre les structures d'association proposées par ces auteurs et par nous-mêmes s'interprètent entièrement en tenant compte du fait que les auteurs supposent que seuls les monomères absorbent à la fréquence de la bande libre.

Bien que Delvalle (19) n'envisage pas la présence de multimères fermés, le mode d'association retenu par l'auteur paraît peu différent de celui que nous proposons. Toutefois, l'écart entre les valeurs de β déduites par Delvalle des mesures de pression de vapeur et celles que nous déduisons des mesures de l'abaissement cryoscopique atteint 20% pour $x^{\circ}_{A} = 0,05$. Le fait que nos mesures soient effectuées à une température plus basse et dans un solvant présentant un caractère plus inerte ne paraît pas suffisant pour justifier ces écarts.

Par permittivité statique et spectroscopie hertzienne, Raczy (76) met en évidence la présence de multimères fermés. Le mode d'association que cet auteur a utilisé est identique au nôtre, mais les valeurs des constantes d'équilibre sont très différentes.

En ce qui concerne la résonance magnétique nucléaire, la relation décrivant la variation du déplacement chimique en fonction de la fraction molaire contient, outre les constantes d'association caractéristiques du mode d'association choisi, le paramètre δ_A (déplacement chimique du proton engagé dans une liaison hydrogène) non évaluable expérimentalement. La courbe expérimentale du déplacement chimique peut être interprétée correctement à l'aide de modes d'association divers à condition de donner des valeurs différentes à δ_A. On peut expliquer ainsi les divergences entre les conclusions de Martin (56) et de Saunders et Hyne (84), outre le fait que le domaine des concentrations utilisées par Martin est plus étendu. Par ailleurs, on comprend que les fractions de particules χ déduites des résultats R.M.N. et des autres techniques ne sont pas directement comparables lorsque les modes d'association envisagés sont différents.

En résumé, le mode d'association que nous avons retenu ne permet pas d'interpréter quantitativement l'ensemble des informations obtenues pour le phénol à l'aide des techniques diverses. Toutefois, nos résultats sont complémentaires des résultats antérieurs : ils confirment une autoassociation importante du phénol avec formation de multimères ouverts et présence d'une quantité relativement élevée de multimères fermés.

III - 3 - AUTOASSOCIATION DU PYRROLE DANS LES SOLVANTS "INERTES"

L'autoassociation du pyrrole a fait l'objet d'un grand nombre de travaux effectués à partir de diverses techniques physicochimiques (36, 37, 38, 45, 53, 61, 62, 70, 87, 88, ...). Nous avons représenté sur la figure 10 les différentes structures retenues par les auteurs ; plusieurs arguments laissent supposer que l'hydrogène fonctionnel est lié au cycle pseudo-aromatique (37) et non à l'atome d'azote comme l'avait initialement suggéré Mirone (61).

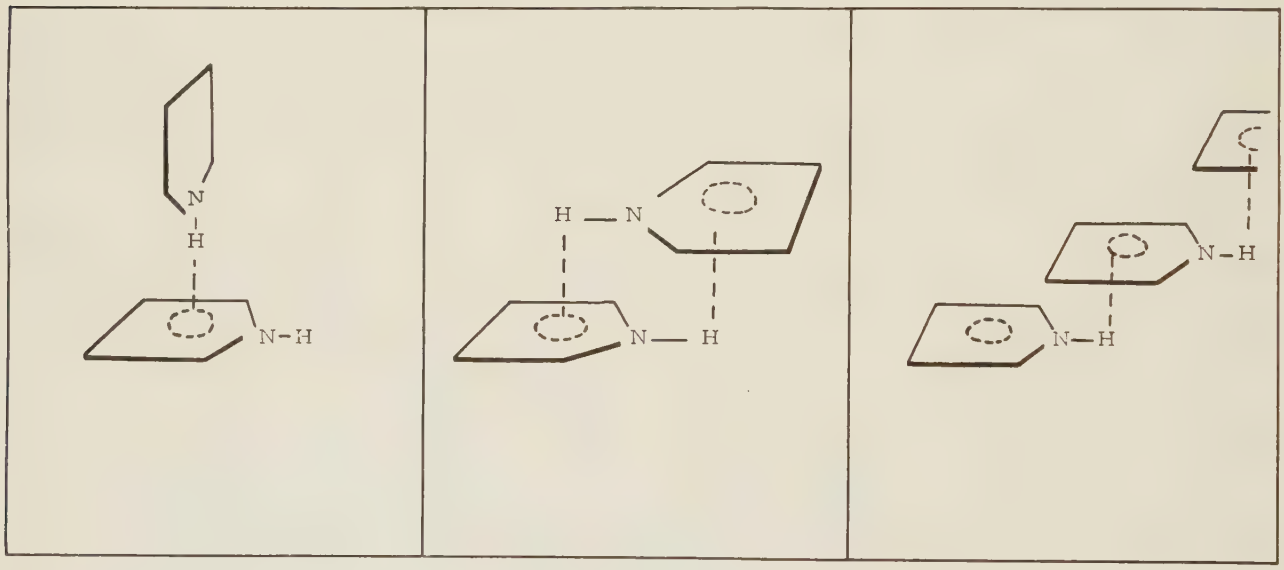


Fig. 10 - Structures des multimères du pyrrole.

Parmi les études citées ci-dessus, celles de Happe (38) d'une part et de Gomel et Lumbroso (36, 37) d'autre part, appellent quelques remarques.

Gomel et Lumbroso font l'hypothèse que, dans les solutions dont la fraction molaire est inférieure à 0,03, il y a essentiellement des dimères ; la combinaison des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et polarisation diélectrique les conduit à penser que les dimères sont fermés et ils calculent une constante de dimérisation dont l'ordre de grandeur est 2. Le désaccord entre ces résultats et les nôtres est dû, au moins en partie, à la divergence entre les données expérimentales elles-mêmes. C'est ainsi que, à partir de la valeur de la constante donnée par ces auteurs, nous avons calculé le coefficient α ; pour $x^\circ_A = 0,05$, il est supérieur de 20% environ à notre valeur expérimentale indiquée dans le tableau XI.

TABLEAU XI - Comparaison des résultats obtenus avec le pyrrole dissous dans des solvants inertes.

Auteurs Techniques	x°_A	Solvant Température	Mode d'association	Constantes
CONSTANT et coll. (28) Spectroscopie hertzienne et Permittivité statique	tout le domaine	CCl_4 25° C	Polymérisation en chaîne (Mecke) avec présence probable de multimères fermés d'ordre $\geqslant 3$	$K \simeq 7,5$
WEISBECKER (92,93) Polarisation diélectrique	tout le domaine	C_6H_{12} 20° C	Polymérisation en chaînes ouvertes (Mecke) en présence de dimères fermés deux fois plus nombreux que les dimères ouverts	$K \simeq 7,3$
DOS SANTOS (ce travail) I.R. et Cryométrie	$x^\circ_A < 8\,10^{-2}$	Fréon 112 23° C	Polymérisation en chaînes ouvertes (Mecke) avec présence de polymères fermés d'ordre $\leqslant 3$	$K^\circ \simeq 6,9$ $K_2^f \simeq 0,3$ ou $K_3^f \simeq 2$

Happe cherche à interpréter les variations du déplacement chimique des protons H_β et H_α en fonction de la fraction molaire en posant que l'autoassociation du pyrrole se limite aux dimères. Une constante de dimérisation égale à 4,3 rend alors compte des déplacements chimiques jusqu'à une fraction molaire de 0,08 ; au-delà de cette valeur, l'auteur pense qu'on ne peut

plus négliger la présence de multimères d'ordre supérieur à deux. Par ailleurs, Happe remarque que les grandeurs déduites des mesures R.M.N. seraient compatibles avec un dimère présentant une structure fermée. Toutefois, selon Chenon et Lumbroso-Bader (14), il ne paraît pas valable, par suite de l'effet d'anisotropie magnétique du pyrrole,d'utiliser les seules données de la courbe de dilution pour calculer la constante d'association de ce composé. Nous n'avons donc pas cherché à confronter ces résultats et les nôtres.

L'analyse de tous les travaux effectués sur le pyrrole ont incité les membres de la R.C.P. n°1, dont nous faisons partie, à reprendre l'étude de l'autoassociation de ce composé. Le tableau XI groupe les résultats obtenus par Constant et col.(28), par Weisbecker (92,93) et par nous-mêmes. L'accord est satisfaisant entre les conclusions qui se dégagent de ces trois travaux, tant du point de vue qualitatif que du point de vue quantitatif : l'autoassociation du pyrrole dans des solvants tels que le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane et le fréon 112 conduit à la formation de multimères ouverts d'ordre différent, caractérisés par une constante moyenne de l'ordre de 7 (T ≃ 20° C), en équilibre avec des multimères fermés. Une incertitude subsiste cependant quant à la structure exacte et à la proportion des multimères fermés. C'est ainsi que Constant et coll. (28) trouvent que les multimères fermés ont un ordre d'association égal ou supérieur à trois ; cette hypothèse n'est pas infirmée par nos résultats, mais elle n'a pas été retenue par Weisbecker. Une nouvelle discussion avec ces auteurs permettrait probablement de lever cette indétermination.

III - 4 - AUTOASSOCIATION DE L'ETHYL-3 PENTANOL-3 DANS LES SOLVANTS "INERTES"

L'éthyl-3 pentanol-3 a été choisi par les membres de la R.C.P. n°1 pour faire l'objet d'une étude commune. Les divergences constatées lors de la confrontation des premiers résultats obtenus (18) incitèrent les membres du groupe à faire une analyse critique des mesures expérimentales et des théories utilisées.

Les derniers résultats retenus par les chercheurs dans chacune des méthodes sont résumés dans le tableau XII. Il paraît important

TABLEAU XII - Comparaison des résultats obtenus avec l'éthyl-3 pentanol-3 dissous dans des solvants inertes.

Auteurs Techniques	x°_A	Solvant Température	Mode d'association	Constantes
BIAIS (6, 7) R.M.N.	$0,01 < x \leqslant 1$	CCl_4 25° C	Multimères en chaînes ouvertes Constantes de polymérisation décroissantes	$K_2 = 3,3$ $K_i = 9(0,7)^{i-3}$
MARTIN (57) R.M.N.	$0,05 < x \leqslant 1$	CCl_4 25° C	Dimères ouverts	$K_2 = 4,5$
RACZY (76, 77) Permittivité statique et Spectroscopie hertzienne	$0,002 < x \leqslant 1$	CCl_4 25° C	Dimères ouverts Trimères fermés	$K^{\circ}_2 = 6$ $K^{f}_3 = 11$
OLIVER (66) I.R.	$0,0005 < x < 1$	CCl_4 23° C	Multimères en chaînes ouvertes Approximation de Coggeshall et Saier	$K_2 = 5$ $K = 11$
DOS SANTOS (ce travail) I.R. et Cryométrie	$0,0005 < x < 0,08$	Fréon 112 23° C	Multimères en chaînes ouvertes (Mecke) Dimères ou trimères fermés	$K^{\circ} = 4,1$ $K^{f}_2 = 0,4$ ou $K^{f}_3 \simeq 4$

de préciser tout d'abord l'apport spécifique de chacun des chercheurs ainsi que les hypothèses et les approximations posées.

Biais (6, 7) interprète ses résultats de R.M.N. en faisant l'hypothèse d'une association en chaînes ouvertes. En prenant pour bases les approximations de Coggeshall et Saier, il introduit un paramètre, justifié théoriquement, dont l'effet est de rendre les constantes d'équilibre décroissantes à partir de l'ordre d'association trois. Ce nouveau modèle tend à montrer que l'autoassociation de l'éthyl-3 pentanol-3 conduit à des multimères d'ordre peu élevé. Bien que l'auteur n'envisage pas la présence de multimères fermés, cette possibilité n'est pas pour autant exclue.

Martin (57) pose a priori que l'éthyl-3 pentanol-3 s'associe

en dimères ouverts, mais la différence observée entre la courbe expérimentale du déplacement chimique et la courbe théorique déduite du modèle de dimérisation conduit l'auteur à envisager la présence de multimères d'ordre supérieur à deux, sanstoutefois préciser leurs structures.

En collaboration avec Oliver (66), nous avions mesuré la fraction α de vibrateurs libres jusqu'à des fractions molaires égales à 0,6. En supposant α identique à χ, c'est-à-dire en supposant que tous les multimères sont ouverts, la relation (III. 28) est vérifiée : l'alcool semble donc s'associer en multimères d'ordre différent présentant une structure essentiellement ouverte. Toutefois, cette méthode n'est pas suffisamment sensible pour déceler la présence éventuelle de multimères fermés.

L'étude de la permittivité statique et du spectre hertzien permet à Raczy (76, 77) de mettre en évidence d'une façon qualitative la présence de dimères ouverts et de multimères fermés d'ordre différent à deux. L'auteur calcule des constantes d'équilibre en limitant l'association à des dimères ouverts et des trimères fermés. A partir des valeurs de ces constantes, nous avons déterminé les grandeurs α, β et χ pour $x^{\circ}_{A} < 0,1$; ces grandeurs diffèrent d'environ 8% de celles que nous avons obtenues à partir de nos mesures. Cet écart est relativement faible, mais il démontre que nos résultats expérimentaux ne peuvent pas être correctement interprétés à l'aide du modèle retenu par Raczy.

L'examen des résultats confrontés au sein de la R. C. P. n° 1 permet de retenir que l'autoassociation de l'éthyl-3 pentanol-3 conduit à la formation de multimères ouverts d'ordre peu élevé en équilibre avec des multimères fermés qui seraient essentiellement des trimères. Bien que l'ensemble des résultats ne puisse pas être interprété actuellement à l'aide d'un seul mode d'association, les constantes d'équilibre indiquées dans le tableau conduisent à des statistiques d'association très voisines. Il nous semble donc que la structure des solutions d'éthyl-3 pentanol-3 est connue de façon satisfaisante.

RESUME & CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce mémoire une méthode permettant d'établir la structure des solutions autoassociées. Son originalité consiste à comparer les fractions de particules χ et de monomères β déduites de la mesure de l'abaissement cryoscopique, et la fraction de vibrateurs libres α déduite des mesures d'absorbance dans la région fondamentale de valence du vibrateur fonctionnel. Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de l'autoassociation dans le fréon 112, du pyrrole, de l'éthyl-3 pentanol-3, du phénol et du xylénol-2,6.

Dans la première partie, nous avons développé les relations permettant de déduire les valeurs χ et β des mesures de l'abaissement cryoscopique pour des solutions moyennement concentrées ($x^{\circ}_{A} < 0,1$). Ces relations sont applicables lorsque le solvant et le soluté sont miscibles dans la phase solide ; en effet, au cours de notre étude expérimentale,nous avons remarqué que ce phénomène devait être généralement envisagé avec le solvant que nous avons utilisé. La validité des relations établies repose sur deux hypothèses :

- l'écart des solutions associées aux lois des solutions idéales est essentiellement dû à l'autoassociation par liaison hydrogène. Nous avons montré que l'on peut considérer, compte-tenu de la précision des mesures, que l'écart à l'idéalité attribuable aux différences de dimensions des particules peut être négligé, lorsque les solutions ne sont que moyennement concentrées,

- lorsqu'il y a solution solide, le soluté dans la phase solide est sous forme "monomère". Cette hypothèse est légitime dans la mesure où le coefficient de partage du soluté est petit.

Dans la deuxième partie, nous avons rappelé la méthode qui permet de déterminer la fraction de vibrateur libre α à partir du spectre infrarouge,dans la région fondamentale de valence, du groupement fonctionnel X-H du soluté. Nous avons formulé les deux hypothèses suivantes :

- la bande "libre" dans la région fondamentale de valence est due à l'absorption des groupements fonctionnels des monomères et des bouts de chaînes des multimères ouverts,

- les coefficients d'extinction molaires caractéristiques des monomères et des bouts de chaînes sont égaux.

Si de nombreux arguments nous ont permis de justifier la première hypothèse, nous n'avons pas été en mesure de discuter la validité de la seconde.

Dans la troisième partie, nous avons montré comment on pouvait évaluer la proportion de multimères ouverts et fermés sans introduire d'autres hypothèses que celles rappelées ci-dessus. Pour déterminer la fraction effective d'un multimère d'ordre quelconque, nous avons été conduit à poser, a priori, un certain nombre de modes d'association et à discuter les critères justifiant tel mode par rapport à tel autre : la condition nécessaire pour qu'un mode d'association soit retenu est que les valeurs des différentes constantes d'équilibre, exprimées en fonction des fractions volumiques et caractéristiques du mode d'association, soient indépendantes de la concentration de la solution. Cependant nous avons montré que, pour les solutions moyennement concentrées, le fait d'exprimer les constantes d'équilibre en fonction des fractions molaires effectives conduisait à des résultats peu différents.

Dans la quatrième partie, nous avons appliqué cette méthode à l'étude de quelques composés : les structures résumées dans le tableau ci-contre nous ont permis d'interpréter, d'une façon satisfaisante, nos résultats expérimentaux. L'ensemble des informations obtenues sur la structure des solutions associées met en évidence l'intérêt de notre méthode d'étude.

Pyrrole	Coexistence de multimères ouverts d'ordre quelconque avec des multimères fermés d'ordre $\leqslant 3$ (*). La polymérisation en chaînes ouvertes est décrite correctement à l'aide de l'hypothèse de Mecke ; la valeur de la constante moyenne d'association est $K^\circ \simeq 6,9$. La proportion de multimères fermés par rapport au nombre total de multimères est $\omega \simeq 25\%$ pour $x_A^\circ \simeq 0,05$.
Ethyl-3 pentanol-3	Mêmes conclusions que pour le pyrrole avec $K^\circ \simeq 4,1$ et $\omega \simeq 30\%$ pour $x_A^\circ = 0,05$.
Phénol	Mêmes conclusions que pour l'éthyl-3 pentanol-3 et pour le pyrrole avec $K^\circ \simeq 31$ et $\omega \simeq 32\%$ pour $x_A^\circ = 0,05$.
Xylénol-2,6	Equilibres-monomères-multimères ouverts d'ordre quelconque K° (hypothèse de Mecke) $\simeq 1,6$. La proportion de multimères fermés (probablement des dimères) par rapport à l'ensemble des multimères est $\omega \simeq 60\%$ pour $x_A^\circ \simeq 0,05$.

(*) La précision de nos mesures ne nous permet pas d'établir l'ordre d'association des multimères.

En conclusion, nous donnons notre point de vue sur la méthodologie qui guide l'élaboration des structures d'association. Parmi les hypothèses que l'on pose pour établir ces structures certaines sont difficilement réfutables, d'autres sont des hypothèses simplificatrices présentant un caractère arbitraire : on doit admettre qu'à partir des mêmes résultats expérimentaux on peut, en formulant divers systèmes d'hypothèses également plausibles, déduire avec cohérence des structures d'association différentes. Nous avons atténué le caractère non univoque de nos conclusions en confrontant les grandeurs obtenues à l'aide de deux techniques complémentaires ; c'est ainsi que nous avons évalué la proportion de multimères fermés sans introduire d'hypothèses sur l'association. En revanche, l'ordre et la proportion des multimères sont établis à partir d'un certain nombre d'hypothèses et d'approximations concernant le mode d'association. Si les critères que nous avons définis constituent des conditions nécessaires pour retenir les modes d'association, ils semblent

insuffisants pour affirmer que les structures proposées soient les seules susceptibles de décrire convenablement les solutions. La convergence des informations provenant d'un grand nombre de techniques physico-chimiques permettra de réduire le nombre des hypothèses sur l'association et de discuter les hypothèses inhérentes à chacune des techniques. On peut donc espérer,de cette façon, élaborer des modèles nouveaux rendant compte avec plus de précision et de cohérence de l'autoassociation. Néanmoins, la complexité des techniques physico-chimiques est telle que la comparaison des informations, pour être profitable, doit être effectuée en étroite collaboration avec les différents chercheurs. Une première tentative a été faite dans le cadre de la R.C.P. n°1. Elle a contribué largement à une meilleure connaissance des solutions, notamment en ce qui concerne l'autoassociation du pyrrole et de l'éthyl-3 pentanol-3 dissous dans des solvants inertes.

APPENDICE I

REMARQUES SUR LA PRESENCE DE SOLUTE DANS LA PHASE SOLIDE. EXEMPLE DES SYSTEMES CYCLOHEXANONE-FREON 112 ET CHLORO-2-CYCLOHEXANONE-CYCLOHEXANE

Nous avons porté dans les tableaux XIII et XIV les valeurs de l'abaissement cryoscopique en fonction de x°_A, ainsi que le rapport θ / x°_A pour des solutions de mésitylène, de naphtalène et de cyclohexanone dans le fréon 112 et pour des solutions de mésitylène et de chloro-2-cyclohexanone dans le cyclohexane. Pour le mésitylène et le naphtalène dans le fréon 112, nous observons que les variations $\theta / x^\circ_A = f(x^\circ_A)$ sont très faibles et que l'extrapolation des deux droites conduit à la même valeur : on détermine ainsi (25) la constante cryoscopique du fréon 112, soit $\lambda = 198$ K. De même, à l'aide des solutions de mésitylène dans le cyclohexane, nous retrouvons la constante cryoscopique du cyclohexane (25) $\lambda = 240$ K. Pour la chloro-2-cyclohexanone dans le cyclohexane et la cyclohexanone dans le fréon 112, les abaissements cryoscopiques mesurés sont environ deux à trois fois plus faibles queles abaissements cryoscopiques que l'on aurait si le soluté suivait la loi classique de Raoult appliquée aux solutions idéales diluées. En outre, les valeurs des rapports θ / x°_A sont pratiquement indépendantes de la fraction molaire et les valeurs extrapolées sont très différentes des constantes cryoscopiques soit :

$$\lim_{x^\circ_A \to 0} \left(\theta / x^\circ_A \right) \simeq 87 \quad \text{(cyclohexanone/fréon 112)}$$

$$\lim_{x^\circ_A \to 0} \left(\theta / x^\circ_A \right) \simeq 73 \quad \text{(chloro-2-cyclohexanone/cyclohexane)}$$

Des résultats semblables avaient conduit Allinger et coll. (1) à conclure à une autoassociation de la chloro-2-cyclohexanone dans le cyclohexane. Outre le fait qu'une autoassociation des cétones aussi forte est peu vraisemblable (49, 67), nous pensons que les résultats cryoscopiques doivent s'interpréter plutôt par la formation d'une solution solide entre le solvant et le soluté. Compte-tenu de cette hypothèse, à partir de la relation (I. 29), on démontre que :

$$\lim_{x^\circ_A \to 0} \left(\theta / x^\circ_A \right) \longrightarrow \lambda (1 - \rho)$$

où ρ est le coefficient de partage, c'est-à-dire le rapport de la fraction molaire x_s du soluté dans la phase solide à la fraction molaire dans la phase liquide.

Les valeurs de ρ déduites de l'extrapolation précédente sont :

ρ (chloro-2-cyclohexanone/cyclohexane) = 0, 70

ρ (cyclohexanone/fréon 112) = 0, 56

Pour confirmer l'existence de la présence du soluté dans la phase solide, nous avons effectué par spectroscopie infrarouge l'analyse quantitative de la phase liquide d'une part et de la solution obtenue à partir de la fusion des cristaux prélevés au moment de l'équilibre solide-liquide d'autre part. Le prélèvement de la phase solide est une opération délicate, nous l'avons effectuée de la façon suivante : après avoir obtenu l'équilibre solide-liquide, le mélange est filtré dans un tube d'Allihn placé dans une enceinte froide, la phase solide est séparée à l'aide d'une trompe à vide. Durant cette filtration, les cristaux sont fréquemment agités et pressés afin d'éliminer le plus possible l'absorption du liquide sur les cristaux.

Le dosage des solutions effectué à partir des mesures d'absorbance de la bande d'absorption ν(C=O) située vers 1710 cm^{-1} nous a permis d'évaluer le coefficient ρ. Les valeurs sont consignées dans les tableaux XIII et XIV. Ces résultats semblent confirmer la formation de solution solide ; on peut penser que l'écart entre les valeurs du coefficient de

TABLEAU XIII - Etude cryoscopique du mésitylène, du naphtalène et de la cyclohexanone dans le fréon 112.

	$x^\circ_A \cdot 10^{-4}$	θ_f	θ_f / x°_A	ρ_{exp} (*)
MESITYLENE	16,9	0,335	198,2	
	32,3	0,640	198,1	
	32,9	0,650	197,5	
	90,3	1,780	197,0	
	98,7	1,945	197,0	
	193,5	3,790	195,8	
	196,3	3,865	196,9	
	277,8	5,465	196,7	
	386,2	7,555	195,6	
	457,4	8,970	196,1	
	607,9	11,885	195,5	
NAPHTALENE	56,3	1,11	197	
	89,0	1,76	197,3	
	144,2	2,85	197,6	
	327,8	6,41	195,5	
CYCLOHEXANONE	25,2	0,218	86,5	
	45,6	0,397	87,0	
	50,8	0,438	86,2	0,75
	103,0	0,885	86,0	
	161,0	1,380	85,6	0,82
	224,6	1,910	85,0	
	256,6	2,188	85,3	0,77
	351,5	2,970	84,5	
	467,7	3,930	84,0	0,80
	593,0	4,948	83,4	

(*) Valeurs obtenues par analyse quantitative des deux phases en équilibre.

TABLEAU XIV - Etude cryoscopique du mésitylène et de la chloro-2-cyclohexanone dans le cyclohexane.

	$x^\circ_A \cdot 10^4$	θ_f	θ / x°_A	ρ_{exp} (*)
MESITYLENE	18,4	0,440	239,1	
	56,8	1,359	239,2	
	71,6	1,707	238,4	
	151,2	3,611	238,8	
	228,3	5,422	237,5	
CHLORO-2 CYCLOHEXANONE	27,2	0,196	72,0	
	63,6	0,452	71,1	0,85
	79,0	0,552	69,9	
	99,5	0,710	71,3	0,85
	144,0	1,050	72,9	0,90
	214,2	1,530	71,4	
	324,8	2,244	69,1	

(*) Valeurs obtenues par analyse quantitative des deux phases en équilibre.

partage déterminées après dosage et celles obtenues par extrapolation est dû à l'insuffisance de la technique utilisée pour isoler la phase solide de la phase liquide.

APPENDICE II

PASSAGE DE LA FRACTION MOLAIRE A LA MOLARITE : CALCUL DU VOLUME D'EXCES

Les solutions utilisées pour les mesures spectroscopiques sont préparées par pesée : on connaît donc la fraction molaire. Pour calculer la molarité c, il faut mesurer la densité d de chaque solution, ce qui revient à évaluer le volume d'excès.

Si M_1 et M_2, d_1 et d_2 sont respectivement les masses molaires et les densités du soluté et du solvant, le volume d'excès molaire est défini par :

$$V_{excès} = V_{réel} - V_{théorique} = \frac{x^\circ_A M_1 + (1 - x^\circ_A) M_2}{d} - \frac{x^\circ_A M_1}{d_1} + \frac{(1 - x^\circ_A) M_2}{d_2} \qquad (a)$$

Dans la mesure où le volume d'excès est négligeable, nous avons :

$$\frac{x^\circ_A M_1 + (1 - x^\circ_A) M_2}{d} = \frac{x^\circ_A M_1}{d_1} + \frac{(1 - x^\circ_A) M_2}{d_2} = \frac{x^\circ_A}{c}$$

La molarité se déduit de la fraction molaire à partir des densités du soluté et du solvant par :

$$c = \frac{x^\circ_A}{x^\circ_A \left[\frac{M_1}{d_1} - \frac{M_2}{d_2} \right] + \frac{M_2}{d_2}} \qquad (b)$$

Si le volume d'excès n'est pas négligeable :

$$\frac{x^\circ_A M_1 + (1 - x^\circ_A) M_2}{d} = \frac{x^\circ_A}{c}$$

la molarité se déduit de la fraction molaire à partir de la densité de la solution par :

$$c = \frac{x^{\circ}_A \cdot d}{x^{\circ}_A(M_1 - M_2) + M_2} \qquad (c)$$

Nous avons effectué, en collaboration avec Poinsteau (72), les mesures de la densité de diverses solutions de l'éthyl-3 pentanol-3 dans le fréon 112 à 25°C et calculé le volume molaire d'excès à partir de (a). Les résultats sont rassemblés dans le tableau XV.

TABLEAU XV - Calcul du volume d'excès résultant de la dissolution de l'éthyl-3 pentanol-3 dans le fréon 112, à 25°C.

x°_A	d g/cm^3	$V_{réel}$	$V_{théorique}$	$V_{excès}$
0,0065	1,6371	124,169	124,038	0,131
0,0253	1,6181	124,612	124,312	0,300
0,0911	1,5599	125,559	125,270	0,289
0,2409	1,4455	126,419	127,453	-1,034
0,497	1,2360	129,725	131,185	-1,460
0,719	1,0593	132,940	134,420	-1,480

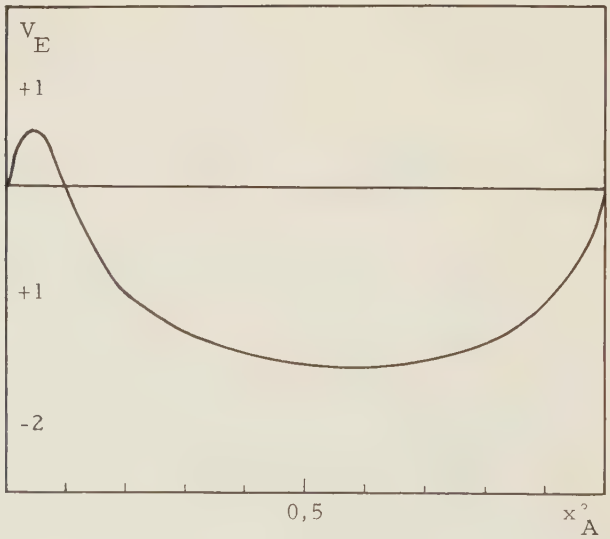


Fig. 11 - Variation du volume d'excès en fonction de la fraction molaire de l'éthyl-3 pentanol-3 dissous dans le fréon 112 à 25°C

Nous avons tracé sur la figure 11 les variations du volume d'excès en fonction de x°_{A}. Cette courbe est dissymétrique et présente une partie positive pour $x^{\circ}_{A} < 0,15$. Un tel phénomène a déjà été observé dans des études similaires (15). Le volume d'excès est négligeable par rapport au volume molaire théorique, en particulier dans le domaine de fraction molaire exploré ($0,001 < x^{\circ}_{A} < 0,1$).

Le calcul de la molarité peut donc être effectué à partir de la relation (a).

BIBLIOGRAPHIE

1 - J. ALLINGER et N. L. ALLINGER, Tetrahedron, 1958, 2, 64.

2 - P. ARNAUD, Bull. Soc. Chim., 1961, 1037.

3 - R. M. BADGER et S. H. BAUER, J. Chem. Phys., 1936, 4, 711.

4 - G. M. BARROW, J. Phys. Chem., 1955, 59, 1129.

5 - B. C. BARTON et C. A. KRAUSS, J. amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4561.

6 - J. BIAIS, B. LEMANCEAU, et Cl. LUSSAN, J. Chim. Phys., 1967, 64, 1019.

7 - J. BIAIS, B. LEMANCEAU et Cl. LUSSAN, J. Chim. Phys., 1967, 64, 1030.

8 - J. BIAIS, Thèse Bordeaux, 1968.

9 - D. BONO, Thèse Paris, 1956.

10 - H. BUCHOWSKI, J. DEVAURE, P. V. HUONG et J. LASCOMBE, Bull. Soc. Chim., 1966, 27, 38.

11 - H. BUCHOWSKI et R. LEWANDOWSKI, J. Chim. Phys., 1967, 64, 1345.

12 - C. R. BURRY et H. O. JENKINS, J. Chem. Soc., 1934, 688.

13 - A. CABANA et G. SANDORFY, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 335.

14 - M. T. CHENON et N. LUMBROSO-BADER, C. R. Acad. Sci., 1968, 266, 293.

15 - J. CHEVALLEY, Thèse Paris, 1960.

16 - W. C. COBURN et E. GRUNWALD, J. amer. Chem. Soc., 1958, 80, 1318.

17 - N. D. COGGESHALL et E. L. SAIER, J. amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5414.

18 - Comptes-Rendus Recherches Coopératives sous Programme n° 1 C. N. R. S., mai 1963.

19 - P. DELVALLE, Thèse Paris, 1961.

20 - J. DEVAURE, Thèse Bordeaux, 1968.

21 - F. DOLEZALEK, Z. phys. Chem., 1908, 64, 727.

22 - J. DOS SANTOS, Diplôme d'Etudes Supérieures, Bordeaux, 1960.

23 - J. DOS SANTOS, Thèse de troisième cycle, Bordeaux, 1963.

24 - J. DOS SANTOS, P. PINEAU et M. L. JOSIEN, J. Chim. Phys., 1965, 62, 628.

25 - Y. DOUCET, Techniques modernes et applications de la cryométrie (Dunod édit.), Paris, 1959.

26 - J. ERRERA et P. MOLLET, Nature, 1936, 882.

27 - J. ERRERA et P. MOLLET, C. R. Acad. Sci., 1937, 204, 259.

28 - R. FAUQUEMBERGUE, L. RACZY et E. CONSTANT, C. R. Acad. Sci., 1967, 264, 1213.

29 - C. FLETT, Spectrochim. Acta, 1957, 10, 21.

30 - P. J. FLORY, J. Chem. Phys., 1944, 12, 429.

31 - P. FLORY, Principe of Polymer Chemistry (Cornell University Pres, Ithaca, New-York, 1953).

32 - T. D. FLYNN, R. L. WERNER et B. M. GRAHAM, Austral. J. Chem., 1959, 12, 575.

33 - J. J. FOX et A. E. MARTIN, Proc. Roy. Soc., 1937, 162A, 419.

34 - G. GEHELMANN, Diplôme d'Etudes Supérieures, Bordeaux 1959.

35 - H. M. GLASS et W. H. MADGIN, J. Chem. Soc., 1933, 193.

36 - M. GOMEL et H. LUMBROSO, Bull. Soc. Chim., 1962, 2200.

37 - M. GOMEL, Thèse Paris, 1963.

38 - J. HAPPE, J. Phys., Chem., 1961, 65, 72.

39 - W. H. HATCHER et F. W. SKIRROW, J. amer. Chem. Soc., 1917, 39, 1939.

40 - P. HUYSKENS, P. CLAES et J. L. GAILLIEZ, Ann. Soc. Sc. Brux., 1959, 73, 383.

41 - P. HUYSKENS et F. CRACCO, Bull. Soc. Chim. Belges, 1960, 69, 422.

42 - P. HUYSKENS, R. HENRY et G. GILLEROT, Bull. Soc. Chim., 1962, 720.

43 - P. HUYSKENS, G. GILLEROT et Th. ZEEGERS-HUYSKENS, Bull. Soc. Chim. Belges, 1963, 72, 66.

44 - L. JANNELLI et V. VITAGLIANO, Gazz. chim. ital., 1961, 91, 772.

45 - M. L. JOSIEN, M. PATY et P. PINEAU, C. R. Acad. Sci., 1955, 241, 199.

46 - H. KEMPTER et R. MECKE, Z. phys. Chem., 1940, B46, 229.

47 - C. B. KRETSCHMER et R. WIEBE, J. amer. Chem. Soc., 1954, 76, 2579.

48 - L. P. KUHN, J. amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2492.

49 - J. LASCOMBE, Thèse Bordeaux, 1960.

50 - E. W. LASSETTRE, J. amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1383.

51 - W. M. LATIMER et W. H. RODEBUSH, J. amer. Chem. Soc., 1920, 42, 1419.

52 - U. LIDDEL et E. D. BECKER, Spectrochim. Acta, 1957, 10, 70.

53 - V. LORENZELLI et A. ALEMAGNA, C. R. Acad. Sci., 1963, 257, 2977.

54 - M. MAGAT, Dispersion électrique et liaison hydrogène, Hydrogen Bonding, p. 309, Pergamon Press, 1959.

55 - M. MAGUIRE er R. WEST, Spectrochim. Acta, 1961, 17, 369.

56 - M. MARTIN, J. Chem. Phys., 1962, 59, 736.

57 - J. MARTIN, C. R. Acad. Sci., 1963, 256, 3651.

58 - W. MASSCHELEIN, Spectrochim. Acta, 1962, 18, 1557.

59 - R. MECKE et H. KEMPTER, Naturwissenschaften, 1939, 27, 583.

60 - R. MEYER et J. METZGER, Bull. Soc. Chim., 1967, 5, 1711.

61 - P. MIRONE, Atti Accad. nazion. Lincei R. C. Cl. fis. mat. nat., 1951, 11, 365.

62 - P. MIRONE et M. VAMPIRI, Atti Accad. nazion. Lincei R. C. Cl. fis. mat. nat., 1952, 12, 405.

63 - P. MONTIGNY, Spectrochim. Acta, 1964, 20, 1373.

64 - T. S. MOORE et T. F. WINMILL, J. Chem. Soc., 1912, 101, 1635.

65 - M. OKI et H. IWAMURA, Bull. chem. Soc. Japan, 1959, 32, 950.

66 - J. OLIVER, Thèse de troisième cycle, Bordeaux 1965.

67 - J. PETRISSANS, Thèse Bordeaux, 1968.

68 - PFEIFFER, Liechigs Annalem chem., 1910, 285.

69 - G. C. PIMENTEL et A. L. McCLELLAN, The Hydrogen Bond, Freeman, San Francisco, 1960.

70 - P. PINEAU, M. PATY et M. L. JOSIEN, Cahiers de Physique, 1956, 73, 36.

71 - P. PINEAU, Thèse Bordeaux, 1961.

72 - Cl. POINSTEAU, Diplôme d'Etudes Supérieures, Bordeaux 1966.

73 - I. PRIGOGINE, Académie Royale de Belgique, Mémoires Sciences, 1943, 20,

74 - I. PRIGOGINE, V. MATHOT et A. DESMYTER, Bull. Soc. Chim. Belges, 1949, 58, 547.

75 - I. PRIGOGINE et R. DEFAY, Thermodynamique chimique, Desoer, 2e édition, 1950.

76 - L. RACZY, E. CONSTANT et A. LEBRUN, J. Chem. Phys., 1967, 64, 1180.

77 - L. RACZY, Thèse Lille, 1966.

78 - D. A. RAMSAY, J. amer. Chem. Soc., 1952, 74, 72.

79 - F. M. RAOULT, Ann. Chim. Phys., 1884, 2, 66.

80 - F. M. RAOULT, Cryoscopie Scientia, Octobre, 1901, n° 13.

81 - R. E. RICHARDS, Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 40.

82 - R. A. RUSSEL et H. W. THOMPSON, Spectrochim. Acta, 1957, 9, 135.

83 - L. SAROLEA-MATHOT, Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 8.

84 - M. SAUNDERS et J. B. HYNE, J. Chem. Phys., 1958, 29, 6.

85 - F. A. SMITH et E. C. CREITZ, J. Res. nation. Bur. Stand., 1951, 46, 145.

86 - W. J. TAYLOR et F. D. ROSSINI, J. Res. nation. Bur. Stand., 1944, 32, 197.

87 - P. TUOMIKOSKI, J. Chem. Phys., 1952, 20, 1054.
J. Phys. Rad., 1954, 15, 318.

88 - P. TUOMIKOSKI, J. Chem. Phys., 1954, 22, 2096.
J. Phys. Rad., 1955, 16, 347.
Mikrochim. acta, 1955, 505.

89 - Ch. TUTTLE, Thèse Nancy, 1930.

90 - J. VILLEPIN, P. SAUMAGNE et M. L. JOSIEN, C. R. Acad. Sci., 1964, 259, 365.

91 - S. VINOGRADOV, J. Chim. Phys., 1966, 63, 339.

92 - A. WEISBECKER, J. Chim. Phys., 1966, 63, 838.

93 - A. WEISBECKER, Thèses Nancy, 1966.

94 - A. WIEHE et E. B. BAGLEY, I. et E. C. Fundamentales, mai 1967, 6, 209.

95 - K. L. WOLF, H. DUNKEN et K. MERKEL, Z. phys. Chem., 1940, 46B, 287.

Vu et approuvé

Bordeaux, le 1969

Le Doyen

J. VALADE